

Stickstofffixierung nach dem Chatt-Zyklus: Der
Mechanismus der NN-Bindungsspaltung und
die Reduktion von Mo(IV)-Alkylimidokomplexen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Ameli Dreher
Kiel 2010

Referent: Prof. Dr. F. Tucek

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. C. Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2010

Zum Druck genehmigt: 09.12.2010

Prof. Dr. L. Kipp

Kurzdarstellung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit mechanistischen Aspekten des Chatt-Zyklus, einem Modellsystem für die durch die Nitrogenase katalysierte Reduktion von N_2 zu Ammoniak. Die NN-Spaltung ist ein bedeutender und laut DFT-Rechnungen der am stärksten exotherme Schritt innerhalb dieses Zyklus. Sie wurde anhand von stopped-flow-Messungen der Reaktion des Mo(II)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ mit einem Überschuss der Säure $\text{HNet}_3\text{BPh}_4$ untersucht; die Kinetik wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Dabei wurde ein biphasischer Prozess beobachtet, dessen Ratenkonstanten eine lineare Abhängigkeit von der Säurekonzentration mit großem Achsenabschnitt aufweisen. Dies deutet auf einen säureabhängigen und einen -unabhängigen Reaktionskanal hin. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wurden temperaturabhängige Messungen und DFT-Rechnungen durchgeführt. Diese verweisen auf ein α -protoniertes Intermediat, welches sich inert gegen die NN-Spaltung zeigt und durch einen 1,2-Protonshift reversibel aus dem β -protonierten Komplex gebildet wird. $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ und das Mo(IV)-Analogon $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ wurden spektroskopisch charakterisiert. Weiterhin wurden synthetische, spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen zu den entsprechenden depe-Komplexen unternommen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Mo(IV)-Alkylimidokomplexe und ihre elektrochemische Reduktion untersucht. Dabei stand ein weiterer Schlüsselschritt des Chatt-Zyklus, die protonengekoppelte Reduktion, im Zentrum des Interesses. Cyclovoltammetrische Messungen an $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ließen auf eine Zwei-Elektronen-Reduktion unter Verlust des *trans*-Liganden schließen, analog zu der literaturbekannten Reduktion von $[\text{MoCl}(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ vollzieht nur eine Ein-Elektron-Reduktion unter Erhalt des neutralen *trans*-Liganden. Die Reaktion wurde mittels UV/Vis- und ESR-Spektroskopie verfolgt. In Hinsicht auf eine weitere Umsetzung nach dem Chatt-Zyklus wurde ebenfalls die Reduktion in Anwesenheit von Phenol untersucht. Unterstützend wurden quantenchemische Rechnungen zu den möglichen Produkten durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte Einblick in zwei wichtige Reaktionsschritte des Chatt-Zyklus gewonnen werden.

Abstract

This thesis presents mechanistic investigations about reactions, which are part of the Chatt cycle, a model system for the reduction of N_2 to ammonia. In nature this reaction is catalysed by the enzyme nitrogenase. The central NN-cleavage step was studied applying stopped-flow measurements of the Mo(II) complex $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ with an excess of acid, $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$. The reaction kinetics were investigated with the help of UV/vis-spectroscopy. A biphasic process was observed with rate constants k_{obs1} and k_{obs2} which exhibit a linear dependence on the acid concentration with a large intercept. This is attributed to an acid-dependent and acid-independent pathway of each reaction phase. Activation parameters have been determined applying temperature-dependent measurements. Additionally, DFT calculations led to a mechanism involving an α -protonated intermediate that is inert with respect to NN splitting. This intermediate is generated from its β -protonated counterpart by a rapid 1,2-proton shift. Synthetic, spectroscopic and electrochemical investigations on the depe analogues have also been performed.

In the second part of this work, Mo(IV) alkylimido complexes and their electrochemical reduction were studied, with a focus on the electron-coupled reduction, another key step of the Chatt cycle. Cyclovoltammetry of $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{depe})_2](\text{OTf})$ suggested a two-electron reduction process, resulting in the loss of the *trans* ligand, similar to processes described for $[\text{MoCl}(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{dppe})_2]^+$ in the literature. In contrast, $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ bearing a neutral *trans* ligand is only reduced by one electron with retention of the *trans* ligand. Formation of this complex was monitored via UV/Vis and e.p.r. spectroscopy. With respect to the following reactions of the Chatt cycle this reduction was also investigated in the presence of phenol. Supporting quantum chemical studies on the possible reduction products have been made. Within the framework of thesis important mechanistic insight into key reaction steps of the Chatt cycle has been obtained.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung..... | 1 |
| 2 | Grundlagen..... | 5 |
| 2.1 | Die atmosphärische Stickstoffoxidation | 7 |
| 2.2 | Die katalytische Stickstoffreduktion | 9 |
| 2.2.1 | Die technische Stickstofffixierung | 9 |
| 2.2.2 | Die biologische Stickstofffixierung..... | 11 |
| 2.2.2.1 | Der Aufbau der Nitrogenase..... | 12 |
| 2.2.2.2 | Der Mechanismus der Nitrogenase..... | 15 |
| 2.2.3 | Die synthetische Stickstofffixierung..... | 21 |
| 2.2.3.1 | Der Schrock-Zyklus..... | 22 |
| 2.2.3.2 | Der Chatt-Zyklus | 24 |
| 3 | Die NN-Spaltung..... | 31 |
| 3.1 | Kinetische und spektroskopische Untersuchungen zur NN-Spaltung von [Mo(NNC ₅ H ₁₀)(dppe) ₂] (B ^{Mo} _{dppe}) | 33 |
| 3.1.1 | Structural, Spectroscopic, and Kinetic Investigation of Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes [MoBr(NNC ₅ H ₁₀)(dppe) ₂]Br and [Mo(NNC ₅ H ₁₀)(dppe) ₂]: Activation Parameters and Revised Mechanism for N-N Cleavage..... | 33 |
| 3.1.2 | UV/Vis-Spektroskopie von [MoBr(NNC ₅ H ₁₀)(dppe) ₂]Br (A ^{Mo} _{dppe}).... | 52 |
| 3.1.3 | Elektrochemische Untersuchungen an [MoBr(NNC ₅ H ₁₀)(dppe) ₂]Br (A ^{Mo} _{dppe}) | 53 |
| 3.2 | Synthetische und spektroskopische Untersuchung von [MoBr(NNC ₅ H ₁₀)(depe) ₂]Br (A ^{Mo} _{depe}) | 57 |
| 3.2.1 | Synthesen | 58 |
| 3.2.1.1 | Synthese von [Mo(N ₂) ₂ (depe) ₂] (1 ^{Mo} _{depe}) ^[87, 88] | 58 |
| 3.2.1.2 | Synthese von [MoBr(NNC ₅ H ₁₀)(depe) ₂]Br (A ^{Mo} _{depe}) ^[89] | 59 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.2.1.3 | Synthese von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]^{[90]}$ | 60 |
| 3.2.2 | NMR-Spektroskopie von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$) | 61 |
| 3.2.3 | Schwingungsspektroskopie und Frequenzanalyse von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$) | 66 |
| 3.2.4 | UV/Vis-Spektroskopie und elektronische Struktur von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$) | 70 |
| 3.2.5 | Elektrochemische Untersuchungen an $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$) | 75 |
| 3.3 | Diskussion | 78 |
| 4 | Die Reduktion von Mo(IV)-Imidokomplexen | 81 |
| 4.1 | Synthesen | 91 |
| 4.1.1 | Synthese von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{OTf}$ ($3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) ^[94] | 91 |
| 4.1.2 | Synthese von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) ^[93] | 92 |
| 4.1.3 | Synthese von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 93 |
| 4.2 | Spektroskopie | 94 |
| 4.2.1 | NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 94 |
| 4.2.2 | Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$), $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 97 |
| 4.2.3 | Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 110 |
| 4.2.4 | UV/Vis-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 113 |
| 4.2.5 | Elektrochemische Untersuchungen an $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 115 |
| 4.2.6 | UV/Vis-Spektroelektrochemie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ | 132 |
| 4.2.7 | ESR-Spektroelektrochemie von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) | 138 |
| 4.3 | DFT-Rechnungen | 142 |

| | |
|---|------------|
| 4.4 Zusammenfassung und Diskussion | 170 |
| 4.5 Ausblick..... | 175 |
| 5 Geräte und Methoden | 177 |
| 5.1 Synthesen und Probenvorbereitung | 177 |
| 5.2 C-H-N-S-Elementaranalysen | 177 |
| 5.3 IR-Spektroskopie | 178 |
| 5.4 FT-Raman-Spektroskopie | 178 |
| 5.5 Resonanzraman-Spektroskopie | 178 |
| 5.6 NMR-Spektroskopie | 179 |
| 5.7 ESR-Spektroskopie..... | 179 |
| 5.8 ESR-Spektroelektrochemie | 179 |
| 5.9 Elektrochemie | 180 |
| 5.10 UV/Vis-Spektroskopie | 180 |
| 5.11 UV/Vis-Spektroelektrochemie..... | 181 |
| 5.12 UV/Vis-stopped-flow-Messungen | 181 |
| 5.13 Kristallstrukturbestimmung | 182 |
| 5.14 Quantenchemische Rechnungen..... | 182 |
| 6 Literaturverzeichnis | 183 |
| 7 Anhang | 189 |
| 7.1 Abkürzungsverzeichnis | 189 |
| 7.2 Kristallographischer Anhang..... | 190 |
| 7.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2]\text{OTf}$ | 190 |
| 7.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2] (\text{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}})$ | 196 |

1 Einleitung

Stickstoff nimmt im Leben aller Organismen eine besondere Rolle ein, da er für die Biosynthese vieler lebensnotwendiger Moleküle benötigt wird, hierfür jedoch oft nur in geringem Maße zur Verfügung steht. Er ist in den meisten Ökosystemen der limitierende Faktor für das Pflanzenwachstum, obwohl er – als zweiatomiges Molekül – in großen Mengen (78.1 Vol%) in der Atmosphäre vorhanden ist. Denn Stickstoff ist in dieser Form für Lebewesen nur schwer nutzbar, da er aufgrund seiner Dreifachbindung mit einer Bindungsenergie von $E = 942 \text{ kJ/mol}^{[1]}$ ein sehr reaktionsträges Gas ist. Deshalb sind auf der Erde nur weniger als 1% des gesamten Stickstoffs nicht in Form von Distickstoffmolekülen vorhanden. Der Grund für das reaktionsträge Verhalten ist, abgesehen von dem Vorliegen einer Dreifachbindung, die außergewöhnlich hohe Dissoziationsenergie der ersten π -Bindung des N_2 -Moleküls.^[2] Um ihn für alle Lebewesen verwertbar zu machen, muss er erst durch Oxidation oder Reduktion in stickstoffhaltige Verbindungen überführt werden. Diese Verbindungen müssen außerdem wasserlöslich sein, um als Lösung vom Erdreich aufgenommen zu werden.

Es gibt drei Wege, auf die Stickstoff in den Boden gelangen kann: atmosphärische Oxidation, biologische Reduktion und technische Reduktion. Während die atmosphärische und die technische Fixierung unter drastischen Bedingungen (elektrische Entladungen, hohen Drücken und Temperaturen) abläuft, kann die biologische Stickstofffixierung unter Standardbedingungen stattfinden. Durch die Anregung von Distickstoffmolekülen durch Blitze oder UV-Strahlung kommt es zur Reaktion mit Sauerstoff in der Atmosphäre. Die so gebildeten Stickoxide lösen sich unter Bildung von Ionen im Wasser und gelangen so in den Boden, wo sie von Pflanzen aufgenommen werden können. Die atmosphärische Stickstoffoxidation ist in Kapitel 2.1 näher beschrieben.

Einen wesentlich größeren Stickstoffeintrag ermöglicht die Nitrogenase (biologische Reduktion), ein Enzymkomplex aus einem eisenhaltigen und einem eisen- und molybdänhaltigen Protein. Dieses Enzym wird von speziellen Bakterien (u.a.

Rhizobien und Cyanobakterien) gebildet und vermag Distickstoffmoleküle zu Ammoniak zu reduzieren. Der Ammoniak reagiert mit Wasser zu Ammoniumionen, welche von Pflanzen verwertet werden können. Der Aufbau und Mechanismus der Nitrogenase ist in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

Weltweit wird fast genau so viel Stickstoff durch künstliche Dünger wie durch die biologische Stickstofffixierung in den Boden gebracht.^[3] Dieser Dünger wird durch das Haber-Bosch-Verfahren produziert, welches durch Fritz Haber und Carl Bosch entwickelt und 1910 von der BASF zum Patent angemeldet wurde. Es lässt bei hohem Druck und Temperaturen unter Anwesenheit eines Eisenoxiddkatalysators Ammoniak aus den Elementen entstehen. Dabei wird nach der Adsorption des Stickstoffs an den Katalysator erst die NN-Bindung gebrochen, dann findet eine Reaktion mit Wasserstoff statt.^[4, 5] In Kapitel 2.2.1 wird die industrielle Ammoniaksynthese beschrieben.

Im Gegensatz zu den Elementarschritten des Haber-Bosch-Verfahrens finden im Mechanismus der Nitrogenase und in den im Weiteren erläuterten Modellsystemen alternierende Protonierungs- und Reduktionsschritte statt, bevor die NN-Bindung gespalten wird. Der Mechanismus der Stickstofffixierung durch die Nitrogenase konnte bislang nicht am Enzym selbst untersucht werden, da es zu groß und komplex ist. Weiterhin weist der FeMoco – das aktive Zentrum des Enzyms – in isolierter Form keine N₂-Reduktionsaktivität mehr auf.^[6] Auch Art und Ort der Bindung des Stickstoffs an das Aktive Zentrum, konnten bislang nicht ermittelt werden. Um dennoch Informationen über mögliche Intermediate und Reaktionsmechanismen zu erhalten, wurden bislang zwei Modellsysteme entwickelt, die durch ihren einfachen Aufbau und ihre moderate Reaktivität mit vielen spektroskopischen Methoden untersucht werden können. Es handelt sich hierbei um einkernige Übergangsmetallkomplexe mit organischen Liganden. Um Informationen über die einzelnen Stufen des Reaktionszyklus zu erhalten, muss der Distickstoffligand ausreichend aktiviert sein, damit er protoniert werden kann; die Aktivierung muss aber auch hinreichend klein sein, so dass die Zwischenstufen zur Untersuchung isoliert werden können. Die Aktivierung kann anhand der NN-Bindungslänge und der -Schwingungsfrequenz abgeschätzt werden. Die Aktivierung und damit die Reaktivität des Distickstoffliganden

hängt von der Art des Metallzentrums und den Donoreigenschaften des Liganden ab. Schrock *et al.* entwickelten einen Zyklus, in dem Molybdän(III)-Bisdistickstoffkomplexe mit einem vierzähligen Triamidoaminliganden abwechselnd protoniert und reduziert werden und pro Zyklusdurchlauf zwei Ammoniakmoleküle freigesetzt werden. Auf den Schrock-Zyklus wird in Kapitel 2.2.3.1 näher eingegangen. Experimentell konnte der Zyklus sechsmal durchlaufen werden, bevor sich der katalytisch wirkende Komplex zersetzt hatte. Der verwendete Ligand schirmt das Metallzentrum vor nucleophilen Angriffen ab, jedoch sind seine Amidfunktionen unter den notwendigerweise sauren Bedingungen leicht protonierbar, so dass der Komplex keine ausreichende Stabilität aufweist.

Die von Chatt *et al.* entwickelten Molybdän(0)- und Wolfram(0)-Bisdistickstoffkomplexe mit Phosphinliganden sind unempfindlich gegen Protonierung des Liganden, nicht jedoch gegen das Koordinieren der zur Protonenquelle konjugierten Base anstelle eines Distickstoffmoleküls.^[7] Disproportionierungsreaktionen dieser Komplexe führen zur Zerstörung des Katalysators. Bislang konnte noch kein geeigneter Komplex mit Phosphinliganden synthetisiert werden, in dem der Ligand die *trans*-Position des Stickstoffliganden abschirmt und so die Koordination von Lewisbasen verhindert.^[8-12] Pickett *et al.* konnten 1985 zeigen, dass bei der elektrochemischen Umsetzung von $[\text{W}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{OTf}$ in der Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure und N_2 eine zyklische Umsetzung möglich ist. Allerdings wurden dabei aufgrund der Nebenreaktionen nur etwa 0.2 mol Ammoniak und 0.01 mol Hydrazin pro mol Hydrazidokomplex nachgewiesen.^[7] Der Chatt-Zyklus wird in Kapitel 2.2.3.2 beschrieben. Diese Arbeit soll mit Untersuchungen an Intermediaten des Chatt-Zyklus einen Beitrag zur Erforschung des Nitrogenasemechanismus liefern. Weitere detaillierte Erläuterungen zu Chatt-Zyklus sind in den Einführungen in den Kapitel 3 und 4 zu finden.

Die Intermediate der ersten Hälfte des Chatt-Zyklus konnten alle präparativ zugänglich gemacht werden. Hierfür wurden anstelle der protonierten Komplexe häufig alkylierte verwendet, da erstere unerwünschte Kreuzreaktionen bei der Synthese eingehen.^[13] Ein entscheidender Schritt in diesem Teil ist die NN-

Bindungsspaltung mit der Freisetzung eines Äquivalents Ammoniak. Dieser Reaktionsschritt ist der einzige stark exotherme im Zyklus, und DFT-Rechnungen ergaben praktisch keine Aktivierungsbarriere für diesen Schritt. Im Rahmen des ersten Teils dieser Arbeit werden kinetische Messungen zur Untersuchung der NN-Spaltung anhand des $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ -Komplexes beschrieben und die Aktivierungsparameter dieses Schritts angegeben. Mithilfe zusätzlicher DFT-Rechnungen wird ein Reaktionsschema für die NN-Spaltung diskutiert.

Ein generelles Problem der Stickstofffixierung sind die niedrigen Potentiale, die benötigt werden, um den Stickstoff zu reduzieren; denn bei solch niedrigen Potentialen werden die benötigten Protonen zu Wasserstoff reduziert. Was sich auch in der durch die Nitrogenase katalysierte Reaktion durch die Entstehung von Wasserstoff äußert. Zur Darstellung der im klassischen Chatt-Zyklus involvierten Mo(0)-Komplexe werden Potentiale $< -2 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$ benötigt. Weiterhin werden solch niedrige Potentiale auch benötigt, um nach einem halben Zyklusdurchlauf und dem Freisetzen des ersten Ammoniakmoleküls den Mo(IV)-Komplex durch Reduktion wieder protonierbar zu machen. Dieser Schritt konnte bislang nicht so durchgeführt werden, dass die entstehenden Stufen untersucht werden konnten. Der Chatt-Zyklus ist bisher nur bis einschließlich der Imidokomplexe realisiert worden. Im zweiten Teil dieser Arbeit werden die Resultate der elektrochemischen Reduktion von Alkyylimidokomplexen des Chatt-Zyklus diskutiert und die Untersuchungen der Produkte mittels Cyclovoltammetrie, UV/Vis- und ESR-Spektroskopie gezeigt.

2 Grundlagen

Tiere und Menschen nehmen den von ihnen benötigten Stickstoff in Form von Eiweißen mit der Nahrung zu sich. Pflanzen dagegen müssen diesen über ihre Wurzeln aufnehmen. Dies gelingt ihnen nur, wenn der Stickstoff in Form von wasserlöslichen Nitraten oder Ammoniumsalzen im Boden vorliegt. Die gute Wasserlöslichkeit der Salze ermöglicht der Pflanze die Aufnahme von Stickstoff. Sie hat jedoch auch zufolge, dass diese Stickstoffverbindungen leicht durch Niederschläge aus dem Boden gewaschen werden. Einem Stickstoffeintrag von etwa 320 Mio. t im Jahr steht eine Auswaschung und -gasung von etwa 265 Mio. t entgegen.^[14] Ende des 19. Jahrhunderts, vor der Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens (siehe Kapitel 2.2.1) und somit vor dem Einsatz von anorganischen Stickstoffdüngern wurde der gesamte Stickstoff, der in den Boden gelangte, wieder ausgewaschen, so dass Stickstoffvorräte bis dahin kaum vorhanden waren. Somit war Stickstoff fast in allen Ökosystemen der limitierende Faktor. Erst seit in einigen Region der Welt jedes Jahr große Mengen Stickstoffdünger in den Boden gelangen und somit mehr Stickstoff in den Boden gelangt als ausgewaschen wird, baut sich dort zusehends ein Stickstoffvorrat im Boden auf. Es gibt drei Wege, auf denen Stickstoff in den Boden gelangen kann, so dass er von Pflanzen genutzt werden kann: Die atmosphärische Stickstoffoxidation, die technische Stickstoffreduktion und die biologische Stickstoffreduktion.

Die Umsetzung von elementarem Stickstoff zu Stickstoffverbindungen nennt man Stickstofffixierung. Der Eintrag an Stickstoffverbindungen in den Boden, der von der Menschheit verursacht wird (etwa 190 Mio. t/Jahr), ist größer als der natürliche (130 Mio. t/Jahr). Dieser Eintrag ergibt sich aus technischer Stickstofffixierung und anschließender Bodendüngung und aus dem Anbau stickstofffixierender Pflanzen in der Landwirtschaft, weiterhin gelangen Stickstoffverbindungen durch Verbrennung von fossilen Brennstoffen in die Atmosphäre, aus der 55 Mio. t durch den Regen in den Boden gespült werden. Der natürliche Eintrag wird von stickstofffixierenden Mikroorganismen und in Regen gelöst

Stickstoffverbindungen aus der Atmosphäre, die mit Hilfe von Blitzen gebildet werden können verursacht. Man nimmt an, dass die durch die industrielle Fixierung eingebrachte Stickstoffmenge (100 Mio. t/Jahr) etwa so groß ist wie die der natürlichen biologischen Stickstofffixierung (110 Mio. t/Jahr).^[3] Hinzu kommt die landwirtschaftliche biologische Stickstofffixierung (35 Mio. t/Jahr) durch den Anbau solcher Pflanzen, die in Symbiose mit Stickstofffixierern leben.^[15]

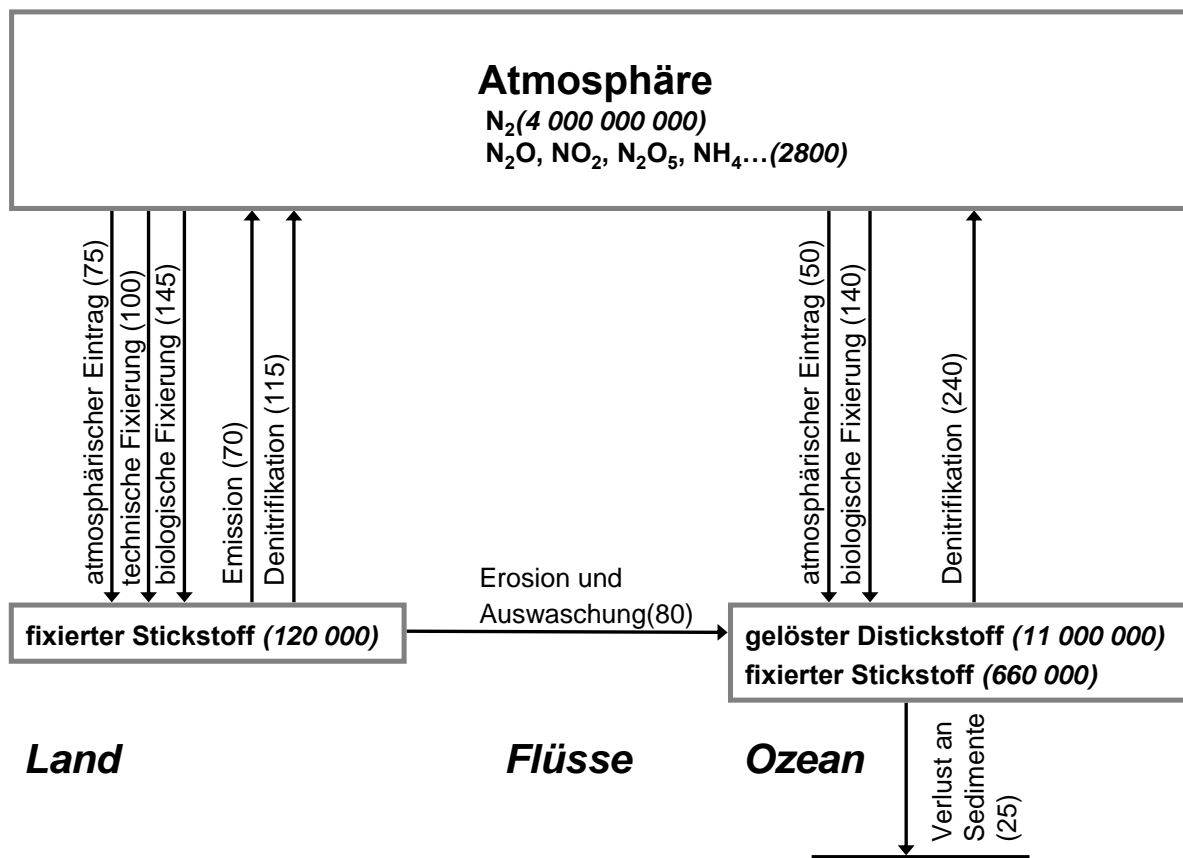


Abbildung 2-1. Stickstoffkreislauf zwischen Land, Flüssen und Ozean. Masse des Stickstoffvorrats (in Klammern kursiv, in Mio. t) und –transports (in Klammern in Mio. t/Jahr).^[15]

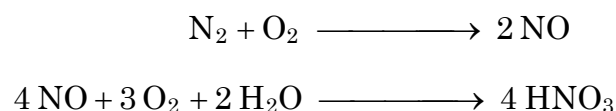
Ein Überblick über den Stickstoffkreislauf der Erde ist in Abbildung 2-1 gegeben.^[15] Dort wird deutlich, wie viel Stickstoff in der Atmosphäre vorhanden ist ($4 \cdot 10^{15}$ t), wie wenig davon jährlich jedoch nur in den Boden gelangt (320 Mio. t/Jahr) und wie viel ausgewaschen wird oder gasförmig den Boden wieder verlässt (265 Mio. t/Jahr). Ein besonderes Problem ist die große Menge Stickstoffverbindungen, die durch Erosion, Auswaschung, atmosphärischen Eintrag und biologische Fixierung in die Gewässer und schließlich in den Ozean gelangen

(270 Mio. t/Jahr). In diesen Gewässern kann z. B. durch vermehrtes Algenwachstum das dort befindliche ökologische Gleichgewicht gestört werden. Es werden jedoch 240 Mio. t N/Jahr von im Wasser lebenden Bakterien wieder zu gasförmigen Stickstoffverbindungen umgesetzt und an die Atmosphäre abgegeben. Diesen Vorgang nennt man Denitrifikation.

Die Ernährung der heutigen Weltbevölkerung und der Grad der Industrialisierung könnten ohne die industrielle Stickstofffixierung nicht aufrecht erhalten werden. Auf der anderen Seite wird mit der massenhaften Stickstofffixierung massiv in die Stoffkreisläufe der Ökosysteme eingegriffen. In den folgenden drei Unterkapiteln wird genauer auf die Aspekte der verschiedenen Stickstofffixierungsmechanismen eingegangen.

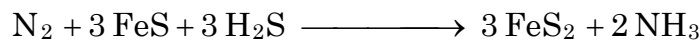
2.1 Die atmosphärische Stickstoffoxidation

In unserer heutigen Atmosphäre entstehen durch UV-Licht oder Blitzschlag aus Luftstickstoff und Luftsauerstoff Stickoxide, welche mit Wasser und Sauerstoff zu Salpetersäure weiterreagieren und als "saurer Regen" in den Boden gelangen.



Die Salpetersäure bildet im Boden gelöste Salze. Dort können diese Ionen von Pflanzen über die Wurzeln mit dem Wasser aufgenommen werden. Der Stickstoffeintrag auf diesem Wege ist jedoch nur gering (75 Mio. t N/Jahr).^[15] Der Eintrag wächst jedoch ständig durch die vermehrte Verbrennung von fossilen Brennstoffen, bei der ebenfalls Stickoxide entstehen. Die atmosphärische Stickstoffoxidation muss der erste Weg in der Erdgeschichte gewesen sein, auf dem Stickstoffverbindungen in den Boden und das Wasser gelangten, um die Entstehung des Lebens möglich zu machen.

Vor der Entstehung von Leben auf der Erde existierte Stickstoff wie heute fast ausschließlich in Form von N_2 -Molekülen.^[16] Jedoch war die Atmosphäre nahezu sauerstofffrei. Experimente zeigten dennoch, dass Stickstoffmonoxid durch die photochemische Reaktion von CO_2 und N_2 entstehen kann.^[17] Vermutlich gelangte auf diesem Wege eine ausreichende Menge Stickstoffverbindungen in die Urozeane, so dass die ersten Aminosäuren und Nukleobasen gebildet werden konnten, Leben entstand. Ein weiterer Weg, auf dem Stickstoffverbindungen entstanden sein könnten, ist die Reduktion von Distickstoffmolekülen an frisch gefälltem Eisen(II)sulfid nach der Reaktionsgleichung:



Dies konnte von M. Dörr *et al.* nachgewiesen werden.^[18] In Abwesenheit von Stickstoff entsteht bei dieser Reaktion Wasserstoff. Ist Stickstoff zugegen wird der entstehende Wasserstoff an der Eisensulfidoberfläche zu Ammoniak umgesetzt. Solche Eisensulfidvorkommen existieren noch heute an den „black smokern“ in der Tiefsee. In den Schloten herrschen Temperaturen von 350 °C und ein Druck, der dem 300-fachen des Atmosphärendrucks entspricht. Trotzdem sind sie von verschiedenen Arten von Archaeobakterien besiedelt. Hier könnte Stickstoff reduziert worden und Leben entstanden sein. Möglicherweise sank die Kohlenstoffdioxidkonzentration mit der Zeit durch Carbonatbildung im Silicat-Carbonat-Kreislauf so stark, dass die Verfügbarkeit von Sauerstoffradikalen zur Bildung von NO knapp wurde. Vermutlich aus dieser „Not“ heraus entstand die enzymatische Stickstofffixierung, die große Energiemengen benötigt. Diese wird in Kapitel 2.2.2 näher erläutert.

2.2 Die katalytische Stickstoffreduktion

2.2.1 Die technische Stickstofffixierung

Anfang des 20. Jahrhunderts war bereits ein großer Bedarf an Stickstoffverbindungen vorhanden. Zum einen musste die Ernährung einer ständig wachsenden Bevölkerung sichergestellt werden, wobei Stickstoff meist den limitierenden Faktor für das Pflanzenwachstum darstellt. Zum anderen wurden Stickstoffverbindungen zur Produktion von Sprengstoffen benötigt. Die Bedeutung eines wirtschaftlichen Verfahrens zur Synthese von Ammoniak aus den Elementen war also enorm. So ist es verständlich, dass ein Ringen um das Patent an dem Verfahren begann, an dem Wilhelm Ostwald, Walther Nernst, Fritz Haber und Carl Bosch beteiligt waren. Die BASF erhielt rückwirkend zum 13. Oktober 1908 ein "Zirkulationspatent", welches durch Einreichen des "Hochdruckpatents" am 13. September 1909 ergänzt wurde.

Die Schwierigkeit bei der Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak besteht in der Kombination von kinetischer Hemmung mit exothermer Energiebilanz. Da die Energie, die aufgewendet werden muss, um die erste π -Bindung zu spalten, außergewöhnlich hoch ist, läuft die Reaktion nur bei hohen Temperaturen annehmbar schnell ab. Durch den exothermen Energieverlauf der Gesamtreaktion wird das Gleichgewicht jedoch mit steigender Temperatur zu den Edukten verschoben, so dass die Ausbeute inakzeptabel klein ist. Die Ausbeute lässt sich erhöhen, wenn unter hohem Druck gearbeitet wird. Der Grund für diese Druckabhängigkeit ist die Reduktion der Teilchenanzahl durch die Reaktion von vier Teilchen zu zweien. Bei hohem Druck wird die Reaktion zu Ammoniak begünstigt, die eine Druckerniedrigung mit sich bringt. Dieses Reaktionssystem ist ein hervorragendes Beispiel für das „Prinzip vom kleinsten Zwang“, welches 1888 von Henry Le Chatelier formuliert wurde. Durch Einsatz von Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur auf 500 °C gesenkt werden. Unter einem Druck von etwa 300 bar wird eine Ausbeute von 18%

erhalten. Durch Entfernung des Produkts aus dem Gleichgewicht ist es heute möglich, die Ammoniaksynthese sehr effizient durchzuführen.

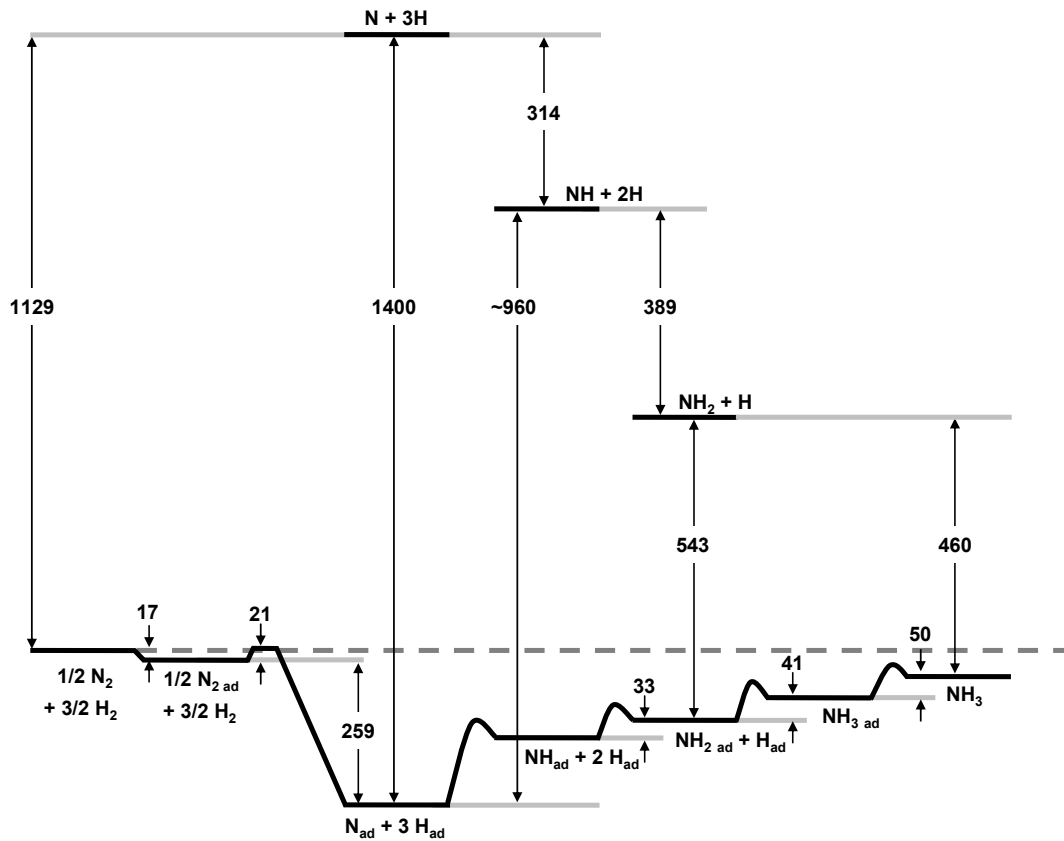


Abbildung 2-2. Energiediagramm der Elementarschritte im katalytischen Haber-Bosch-Prozess. Energiewerte in kJ/mol.

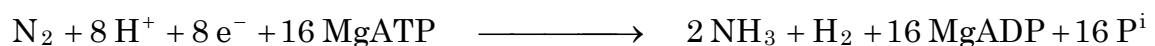
Als Katalysator kommt Fe_3O_4 zum Einsatz, das Aluminiumoxid, Kaliumoxid und Calciumoxid enthält. Das Eisenoxid wird vor der Reaktion mit Wasserstoff bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ zum Metall reduziert, so dass etwa 10 nm große Partikel entstehen. Die strukturellen Promotoren Al_2O_3 und CaO verhindern durch ihre hohe Temperaturstabilität das Zusammensintern des Katalysators bei hohen Temperaturen, was die Oberfläche verkleinern würde. K_2O wird dagegen als elektronischer Promoter eingesetzt. Es reichert sich an der Partikeloberfläche an und beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts der Reaktion: der Chemisorption von N_2 an die $\text{Fe}(111)$ -Oberfläche. Dieser Katalysator wurde 1910 von A. Mittasch entwickelt.

Das Energieschema der katalysierten Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch ist in Abbildung 2-2 abgebildet. Bei der Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff an

der Metalloberfläche adsorbieren die zweiatomigen Moleküle unter Spaltung der ersten Bindung an die Oberfläche. Dieser Schritt, der ohne Katalysator sehr viel Energie benötigte ($> 100 \text{ kcal mol}^{-1}$),^[2] setzt durch Ausbildung von zwei Bindungen zur Oberfläche pro Molekül Energie frei. Dabei adsorbiert der Stickstoff langsamer als der Wasserstoff. Dieser Vorgang stellt dadurch den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion dar. Anschließend reagieren Stickstoff- und Wasserstoffatome zu Ammoniak. Für die Erforschung dieses Mechanismus u. a. erhielt G. Ertl 2007 den Nobelpreis für Chemie.^[4, 5]

2.2.2 Die biologische Stickstofffixierung

Aufgrund der schlechten Verfügbarkeit von Stickstoff und des daraus resultierenden Stickstoffmangels in vielen Ökosystemen existieren heute eine Reihe verschiedener Mikroorganismen, die durch das Enzym Nitrogenase zur Stickstofffixierung befähigt sind (diazotrophe Organismen). Die Gleichung der bei optimalen Bedingungen durch die Nitrogenase katalysierten Reaktion lautet wie folgt:^[19]



Dieser Prozess, der von dem Enzym Nitrogenase katalysiert wird, ist extrem energieaufwendig und immer von der Entstehung von Wasserstoff begleitet. Faszinierend ist, dass die Ammoniakproduktion, die beim Haber-Bosch-Verfahren hoher Temperatur und großem Druck bedarf, durch die Nitrogenase bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck ablaufen kann. Stickstofffixierende Mikroorganismen sind entweder freilebend oder sie leben in Symbiose mit Pflanzen. Bekannte freilebende Vertreter sind u.a. die Bakterien *Azotobacter vinelandii* (aerob lebend), *Clostridium pasteurianum* (strikt anaerob) und einige Vertreter der Gattungen *Klebsiella* (fakultativ aerob), *Rhodospirillum* (anaerob, mit Photosynthese) sowie photosynthetische Cyanobakterien; letztere fixieren den Stickstoff oft in spezialisierten Zellen, sogenannten Heterocysten. Die bekanntesten

symbiotisch lebenden Fixierer sind die der Gattungen *Rhizobium* (die Knöllchenbakterien bei Leguminosen) und *Frankia* (bei verholzenden Pflanzen, z.B. Erlen).

2.2.2.1 Der Aufbau der Nitrogenase

Es wurden bis zum heutigen Zeitpunkt vier Nitrogenasen entdeckt: Mo-, V-, Fe- und Mn-Nitrogenasen. In der folgenden Beschreibung des Enzymaufbaus soll zunächst nur auf die Mo-Nitrogenase eingegangen werden. Das Enzym Nitrogenase (schematischer Aufbau in Abbildung 2-3) ist aus zwei Proteinen zusammengesetzt: ein Protein liefert Elektronen und Energie; an das zweite bindet Stickstoff, der dort reduziert und protoniert wird.

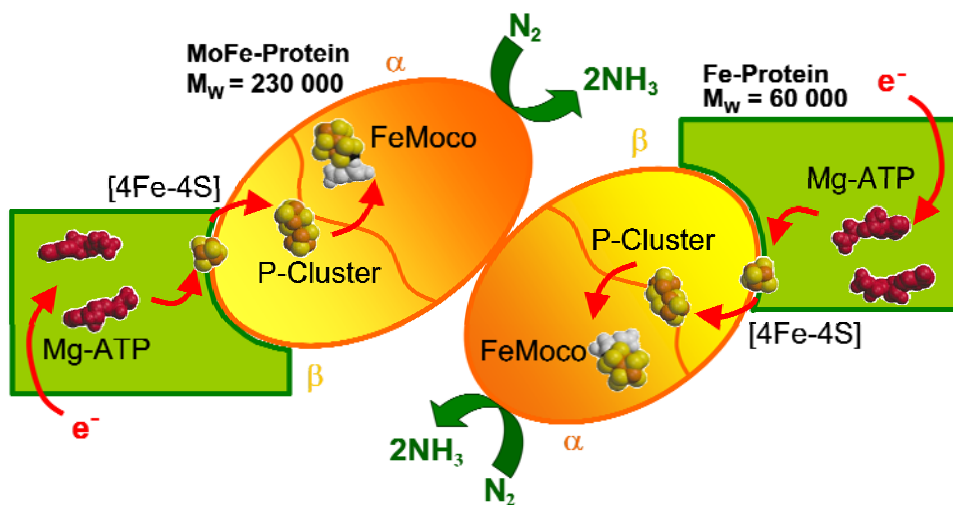


Abbildung 2-3. Schematischer Aufbau der Nitrogenase. Grün: Eisenprotein, Gelborange: Molybdäneisenprotein. Die Elektronen werden vom Magnesium-ATP über den [4Fe-4S]-Cluster an den P-Cluster und von dort aus an den FeMo-Cofaktor weitergegeben. Dort wird N_2 gebunden sowie reduziert und protoniert.

Das Elektronenübertragungsprotein ist ein eisenhaltiges Protein (Fe-Protein) mit dem Namen Dinitrogenase-Reduktase, welches aus einem etwa 64 kD großen Dimer von zwei identischen Untereinheiten zusammengesetzt ist. Die Untereinheiten sind über einen [4Fe-4S]-Cluster miteinander verbunden. Dieser Cluster ist am Transfer der für die Reduktion des Stickstoffs benötigten

Elektronen beteiligt. Das Eisenprotein besitzt zwei Bindungsstellen für ATP, welches Energie für die katalysierte Reaktion bereitstellt.

Das zweite Protein ist in der Mo-Nitrogenase ein Molybdän-Eisen-Protein (Mo-Fe-Protein, Dinitrogenase), das ein Molekulargewicht von etwa 220 kD besitzt. Es ist aus zwei identischen $\alpha\beta$ -Dimeren (Dimer aus zwei verschiedenen Untereinheiten) mit jeweils zwei Redox-Zentren zusammengesetzt. Eines der Zentren ist ein sogenannter P-Cluster (Fe_8S_7), der die benötigten Elektronen von der Dinitrogenase-Reduktase auf die Dinitrogenase vermittelt; das zweite ist der Eisen-Molybdän-Cofaktor (FeMoco), der das aktive Zentrum des Enzyms darstellt. Die Röntgenstruktur des FeMocos aus *Azotobacter vinelandii*, die 2002 von Einsle *et al.* gelöst wurde, ist in Abbildung 2-4 zu sehen.^[20] Es existieren eine Reihe von Röntgenkristallographischen Untersuchungen an der Dinitrogenase, Dinitrogenase-Reductase und dem FeMoco unter verschiedenen Bedingungen und aus verschiedenen Organismen.^[20-26] Auf diese soll hier jedoch nicht näher eingegangen werden.

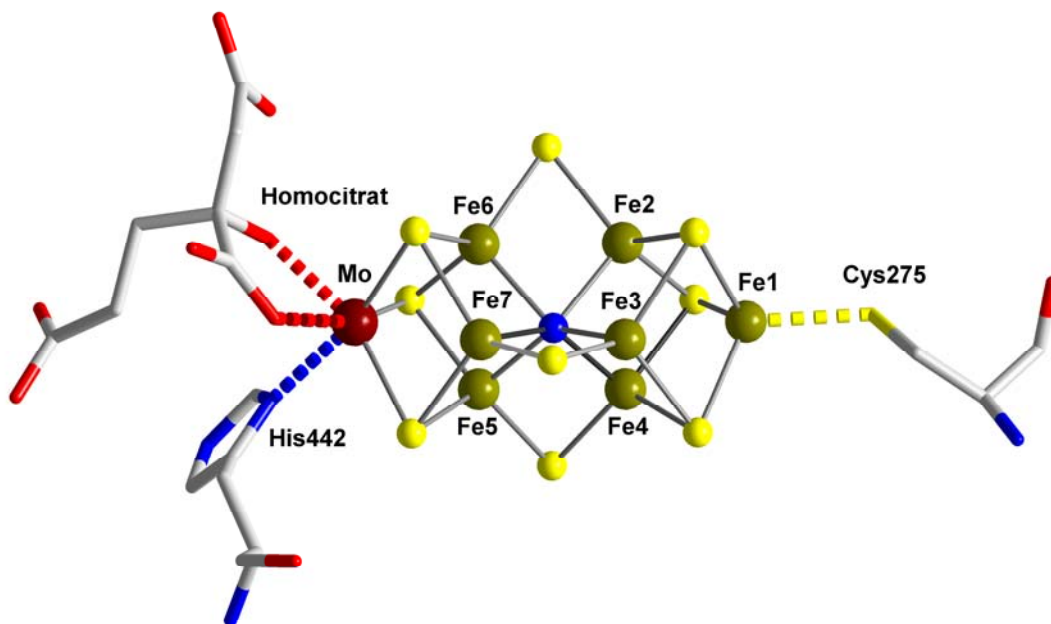


Abbildung 2-4. Röntgenstruktur des Fe-Mo-Cofaktors mit Cystein, Histidin und Homocitrat. Beige: Eisen, gelb: Schwefel, dunkelrot: Molybdän, blau: unbekanntes Atom X, blau: Stickstoff, rot: Sauerstoff, grau: $-\text{CH}_x$ -Kette.^[20]

Der FeMoco besteht aus einem sechsfach koordinierten Molybdän und sieben vierfach koordinierten Eisenatomen. Die Eisenatome Fe2, Fe3 und Fe4 spannen eine Ebene auf, die mit dem Fe1 ein Tetraeder bilden. Drei μ^3 -S-Brücken sind zwischen den Eisenatomen aus der Fe2Fe3Fe4-Ebene und dem Fe1-Atom positioniert. Ein bislang nicht identifiziertes Atom X verbrückt die Fe1Fe2Fe3-Fläche mit der Fe5Fe6Fe7-Fläche. Letztere bildet mit einem Molybdänatom ein Tetraeder. Der MoFe₃-Tetraeder ist analog zu Fe₄-Tetraeder aufgebaut. Drei μ -Schwefelbrücken verknüpfen je ein Eisenatom aus jeder Ebene. An das endständige Eisen (Fe1) ist Cystein-275 gebunden, an das Molybdän auf der anderen Seite Histidin-442 und Homocitrat. Die erste Struktur wurde 1992 von Kim und Rees veröffentlicht.^[21] 2002 folgte ein verfeinerte Struktur von Einsle (siehe Abbildung 2-4).^[20] Das bislang unbekannte Zentralatom, welches die sechs Eisenatome (Fe2-Fe6) verbrückt, ist vermutlich ein Stickstoffatom. Darauf weist das auflösungsabhängige Elektronendichteprofil hin. Das gemessene Profil stimmt am besten mit dem des Stickstoffs überein, doch auch Sauerstoff und Kohlenstoff haben ähnliche Profile.^[20] Bis heute sind vier Nitrogenasen bekannt: die Mo-Nitrogenase, die V-Nitrogenase, die anstelle von Molybdän Vanadium besitzt, die Fe-Nitrogenase, die als einziges Metall Eisen aufweist und ein erst 1992 entdecktes Nitrogenasesystem, welches aus einer CO-Dehydrogenase, einer Mangan-abhängigen Superoxid-Oxidoreduktase und einer MoFeS-Dinitrogenase besteht.^[27] Letzter zeigt erhebliche strukturelle und funktionelle Unterschiede zu den ersten drei Nitrogenasen.

Die Mo-, V- und Fe-Nitrogenasen sind sich in Struktur und Funktion sehr ähnlich, die Mo-Nitrogenase weist jedoch die höchste Ammoniakausbeute auf, während die anderen beiden eine höhere Wasserstoffproduktion hervorrufen. *A. vinelandii* ist derzeit der einzige bekannte Organismus, der alle drei Nitrogenase-Systeme besitzt. Der Grund für diese Vielfalt an Nitrogenasen ist vermutlich die je nach Ökosystem unterschiedliche Verfügbarkeit der verschiedenen Metalle. Molybdän ist zwar wie alle Elemente der zweiten und dritten Übergangsmetallreihe selten in der Erdkruste, doch ist seine stabilste Verbindung Molybdat(VI) MoO₄²⁻ in Wasser bei pH 7 gut löslich (ca. 100 mmolL⁻¹). Somit ist

seine Bioverfügbarkeit hoch und es konnten sich eine Reihe von molybdänhaltigen Enzymen entwickeln.^[28]

Herrscht dennoch in einem Ökosystem ein Mangel an Molybdän, werden alternative Nitrogenasen gebildet. Diese enthalten Vanadium an der Stelle von Molybdän, sofern ersteres verfügbar ist oder ausschließlich Eisen als Metallzentrum. Obwohl sich bei diesen alternativen Nitrogenasen das Verhältnis von Ammoniakbildung zu Wasserstoffbildung zugunsten des Wasserstoffs verschiebt, zeigt dies, dass Stickstofffixierung auch ohne Molybdän möglich ist. Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, dass der Distickstoff in erster Linie an ein Eisenatom bindet, das Molybdänatom jedoch einen Einfluss auf den Mechanismus hat. Durch kinetische Messungen, DFT-Rechnungen und Veränderungen der Aminosäuresequenz konnte ein Reaktionsschema für die durch die Nitrogenase katalysierte Reaktion vorgeschlagen werden und Anhaltspunkte für Bindungsort und Ablauf der Reduktions- und Protonierungsschritte gesammelt werden. Diese Untersuchungen sind in folgendem Abschnitt beschrieben.

2.2.2.2 Der Mechanismus der Nitrogenase

Der Mechanismus der durch die Nitrogenase katalysierten Reaktion (siehe Kapitel 2.2.2) ist noch nicht vollständig geklärt. Experimentell wurde die Reaktion bereits 1984 von Thorneley und Lowe durch kinetische Messungen untersucht. Danach schlugen sie einen Mechanismus vor, der zum einen die Interaktion der Proteine und den Elektronenübertragungspfad (Fe-Protein-Zyklus) beinhaltet,^[29] zum anderen die Reaktion von Wasserstoff und Stickstoff am aktiven Zentrum (MoFe-Protein-Zyklus).^[30-33]

Um die für die Reaktion von N_2 zu NH_3 nötigen Elektronen zu erhalten, durchläuft die Nitrogenase den Fe-Protein-Zyklus. Dieser ist in Abbildung 2-5 dargestellt. Der Reaktionszyklus der Nitrogenase beginnt mit der Übertragung der zur Reduktion des Stickstoffs benötigten Elektronen auf das Eisenprotein. Dies geschieht durch ein sogenanntes Ferredoxin- oder ein Flavodoxinmolekül, welches ein Elektron durch die Oxidation von Pyruvat zu Acetyl-CoA und CO_2

innerhalb des Citrat-Zyklus erhält und dieses Elektron an die Dinitrogenase-Reduktase (Eisenprotein) weitervermittelt. Um nun das Elektron weiter auf die Dinitrogenase zu übertragen, wird Energie benötigt. Diese Energie wird aus ATP gewonnen. Die Bindung der ATP-Moleküle führt zu einer Konformationsänderung des Proteins. Es folgt die Assoziation des Eisenproteins – das also zwei ATP gebunden hat – und des MoFe-Proteins. Die Übertragung des Elektrons auf das MoFe-Protein geschieht über den [4Fe-4S]- und den P-Cluster. Dabei werden die gebundenen ATP-Moleküle zu ADP und Phosphat hydrolysiert. Das MoFe-Protein kann nun mit Hilfe der übertragenen Elektronen Stickstoff zu Ammoniak reduzieren. Nun dissoziiert der Proteinkomplex wieder in Fe- und FeMo-Protein. Durch den Austausch von ADP durch ATP und die erneute Reduktion des Eisenproteins kann der Zyklus wieder von vorn beginnen. Während der Reduktion von einem Distickstoffmolekül muss dieser Zyklus achtmal durchlaufen werden, deshalb werden 16 ATP-Moleküle benötigt.

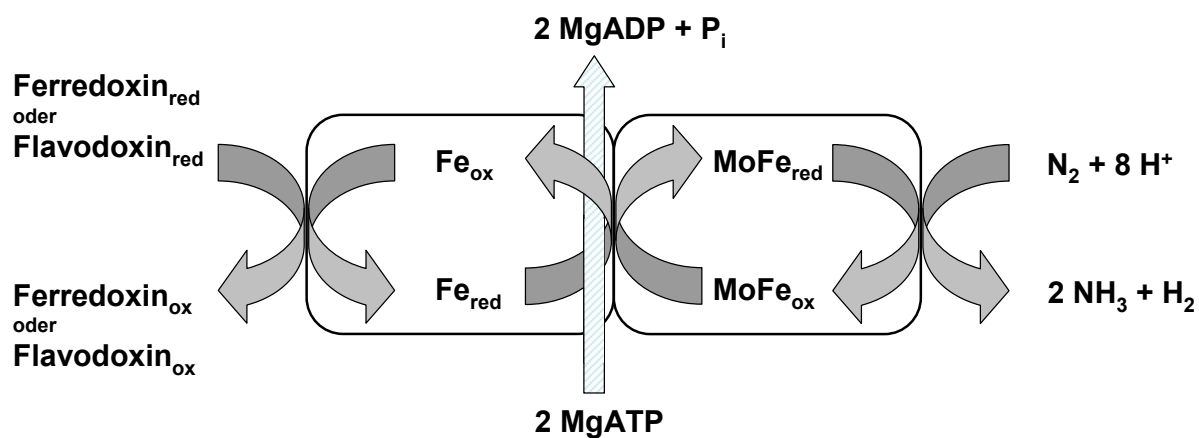


Abbildung 2-5. Fe-Protein-Zyklus nach Thorneley und Lowe. Elektronenübertragung von einem Ferredoxin oder Flavodoxin auf die Dinitrogenase, von dort aus mit Hilfe von zwei ATP-Molekülen auf die Dinitrogenase-Reduktase. Dieses Protein überträgt die Elektronen auf Distickstoffmoleküle, durch weitere Übertragung von Protonen entsteht Ammoniak.^[29]

Weiterhin stellt sich die Frage, wo und wie das Distickstoffmolekül an die Nitrogenase bindet und wie es dort reduziert und protoniert wird. Es gilt heute als gesichert, dass der Stickstoff an den FeMoco der Dinitrogenase bindet. Der FeMoco besitzt im Ruhezustand einen durch ESR-Spektroskopie nachgewiesenen Spinzustand von $S = 3/2$. Wird er reduziert oder oxidiert, kann kein ESR-Signal

mehr beobachtet werden. Molybdän liegt in der Oxidationsstufe +4 vor; die Eisenatome durchlaufen die Oxidationsstufen +2 und +3. Das Redoxpotential für die Reduktion des FeMoco in *Azotobacter vinelandii* beträgt -0.04 V vs. NHE.^[34] Das Redoxpotential für Ferrocen wird mit etwa -0.4 V vs. NHE angegeben.^[35] Da die Redoxpotentiale abhängig von der Art des Lösungsmittels sind, kann diese Angabe nur zum Abschätzen des Potentials gegen Fc^+/Fc verwendet werden. Daraus ergibt sich ein Redoxpotential für den FeMoco von etwa -0.45 V.

Der FeMoco kann intakt isoliert werden. Er ist empfindlich gegen Sauerstoff und zersetzt sich auch unter Sauerstoffausschluss in wässriger Lösung.^[36] Wird der isolierte FeMoco in sogenannte FeMoco-„knock-out“-Zellen gebracht (Zellen deren FeMoco-Faktor-Biosynthese durch eine Genabschaltung defekt ist und die dadurch keinen Stickstoff fixieren können), erhalten diese Zellen wieder Nitrogenaseaktivität.^[37, 38] Es gelang bisher nicht, mit Hilfe des isolierten FeMocos elementaren Stickstoff zu Ammoniak umzusetzen, doch konnte die Reduktion von Protonen zu Wasserstoff am isolierten FeMoco nachgewiesen werden.^[6, 39] Veränderungen der Aminosäuren am FeMoco beeinflussen die Reaktivität der Nitrogenase. Dies wird im Folgenden noch näher erläutert. Auch konnten bereits Intermediate der Stickstoffreduktion am FeMoco mittels ENDOR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[40, 41]

Für die Umsetzung des Stickstoffs zu Ammoniak am FeMoco wurde von Thorneley und Lowe ein Modell entwickelt, der MoFe-Protein-Zyklus. In diesem Zyklus wird das koordinierte Distickstoffmolekül alternierend mit je einem Elektron reduziert und einem Proton umgesetzt. Während dieses Zyklus durchläuft der $[4\text{Fe-4S}]$ -Cluster der Dinitrogenase-Reduktase die Oxidationsstufen +2, +1 und 0.^[42] Das Reaktionsschema ist in Abbildung 2-6 dargestellt. E_0 kennzeichnet eines von zwei unabhängig von einander funktionierenden Hälften des $\alpha_2\beta_2$ -Tetramers des FeMo-Protein. Der Index n steht für die Anzahl der Zyklen, die das Fe-Protein durchlaufen hat, also auch für die Anzahl der Elektronen, die mit Hilfe von je zwei ATP vom Fe-Protein auf das FeMo-Protein übertragen wurden.

Bevor N_2 gebunden wird, wird das FeMo-Protein zuerst dreimal reduziert und protoniert. Dies geschieht in drei Schritten, denen je ein Elektron und ein Proton übertragen wird. Das dabei entstehende E_3H_3 -Adukt kann unter Verlust von einem Molekül H_2 ein Distickstoffmolekül binden. Durch einen weiteren Reduktions-Protonierungsschritt wird die Hydrazidospezies $\text{E}_4\text{H}_2\text{N}_2$ erhalten; diese kann bei Unterbrechung des Zyklus Hydrazin abspalten. Dieses konnte zusammen mit E_4 durch Unterbrechen der Reaktion mittels Veränderung des pH-Werts auf 0 oder 14 nachgewiesen werden. Wird die Reaktion bei pH 7 durchgeführt und nicht durch pH-Wertänderungen unterbrochen, entstehen anstelle des Hydrazins 2 Äquivalente Ammoniak. Der Zyklusverlauf nach Entstehung der $\text{E}_4\text{H}_2\text{N}_2$ -Spezies ist weitgehend ungeklärt. Die Entwicklung der Ammoniakkonzentration mit der Zeit legt nahe, dass das erste Ammoniakmolekül von der E_5 -Stufe abgespalten wird. Das zweite Molekül wird zwischen E_5 und E_7 freigesetzt. Vermutlich handelt es sich bei E_5 um die Hydrazidiumstufe $\text{E}_5\equiv\text{N}-\text{NH}_3^+$ und bei E_6 um die Nitrido-Stufe $\text{E}_6\equiv\text{N}$. Nach dem zweiten oder dritten Schritt können sich als Nebenprodukt zwei der gebundenen Protonen als Wasserstoff abspalten und die Schritte beginnen von vorn. Diese Wasserstoffproduktion ist für den Organismus nur eine Verschwendung an Energie, für viele Arbeitsgruppen jedoch ein interessantes Phänomen, das zur Produktion von Wasserstoff als Energieträger verwendet werden könnte.

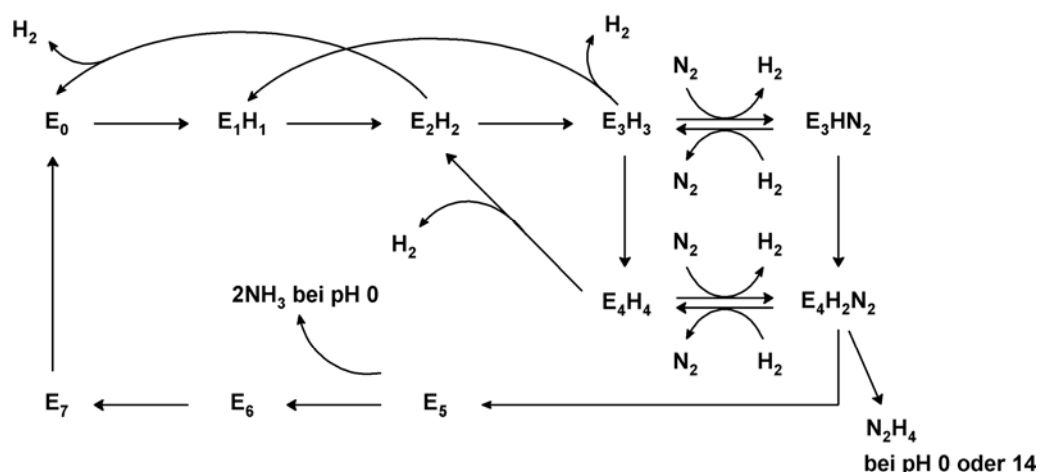


Abbildung 2-6. Thorenley-Lowe-Mechanismus des MoFe-Protein-Zyklus. E kennzeichnet eines von zwei unabhängig voneinander funktionierenden Hälften des $\alpha_2\beta_2$ -Tetramers des FeMo-Protein. Der Index n steht für die Anzahl der auf das FeMo-Protein übertragenen Elektronen.^[30-33]

Es bleiben jedoch Fragen offen über den genauen Ort am FeMoco, an den das N_2 bindet, ob es nur an ein Metallzentrum bindet oder an mehrere und auf welche Art und Weise der Distickstoff bindet. Außerdem ist die Geometrie der Zwischenstufen während des Reduktions-Protonierungszyklus unbekannt. Lange Zeit lag die Vermutung nahe, dass das Molybdänatom im FeMoco eine entscheidende Rolle bei der Stickstofffixierung spielt und sogar der Bindungsort des Stickstoffs sein könnte. Doch Untersuchungen zeigten, dass auch molybdänfreie Nitrogenasen Stickstoff fixieren können.^[43]

Um eine Vorstellung davon zu bekommen, auf welche Art und an welchem Ort das Distickstoffmolekül an den FeMoco bindet und wie es dort reduziert wird, wurde bislang eine Reihe von quantenchemischen Rechnungen durchgeführt.^[44-48] Weiterhin konnte durch Modifikation der Aminosäuresequenz in der Nähe des aktiven Zentrums Reaktivitätsänderungen erzielt werden. Dabei spielt besonders die Aminosäure Valin-70 eine Rolle. Diese ist im Enzym direkt benachbart zu den Eisenatomen Fe2 und Fe6 positioniert. Wird sie gegen sterisch anspruchsvolleres Isoleucin ausgetauscht, so kann weder N_2 noch C_2H_2 fixiert werden. Wird sie durch die sterisch weniger anspruchsvolle Aminosäure Alanine ersetzt, können neben N_2 und C_2H_2 auch sehr viel größere Substrate wie $CH_2=CHCH_2OH$ und Hydrazin umgesetzt werden.^[49] Dies legt die Vermutung nahe, dass der Distickstoff an Fe2 und/oder Fe6 bindet.

Es werden zwei Mechanismen für die Reduktion und Protonierung von N_2 diskutiert: der D- und der A-Mechanismus.^[50] Das „D“ steht für „distal“, das „A“ für „alternierend“. Im ersteren Fall wird zuerst das N_β -Atom protoniert und dieses dann als Ammoniak abgespalten. Erst dann wird das N_α -Atom protoniert und das zweite Molekül Ammoniak frei. Im A-Mechanismus werden abwechselnd N_β - und N_α -Atom protoniert. Erst an die Hydrazinstufe schließt sich mit der fünften Protonierung die Ammoniakabspaltung an. Die beiden Mechanismen sind in Abbildung 2-7 dargestellt.^[50] Ein Modellsystem für den D-Mechanismus sind der Chatt- und der Schrock-Zyklus (siehe Kapitel 2.2.3.1 und 2.2.3.2). Ergebnisse aus $^{14,15}N$ - und 1H -ENDOR-Studien mit Hydrazin und Diazen als Substrat legen nahe, dass der A-Mechanismus als der wahrscheinlichere gilt.^[41, 50] Dies muss aber noch belegt werden.

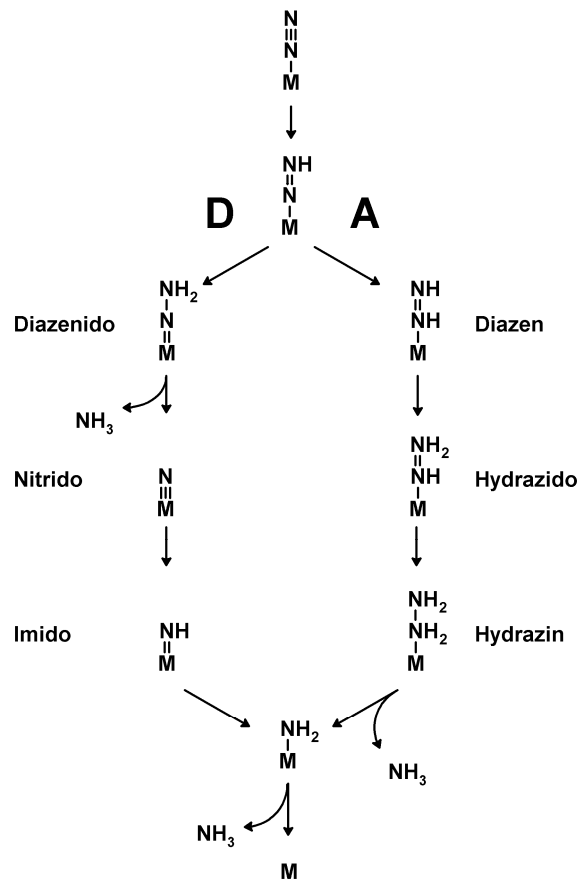


Abbildung 2-7. Alternatierender (A-) und Distal- (D-)Mechanismus der N₂-Fixierung. M = FeMo co. Grade Pfeile stehen für H⁺/e⁻.^[50]

Nachdem anfangs eine end-on terminale Bindung des Distickstoffs an ein Eisenzentrum als wahrscheinlich galt,^[51] wird in aktuellen Arbeiten meist die Bindung des Distickstoffs end-on an das Fe(6)-Zentrum mit side-on verbrückender Koordination an das benachbarte Fe(2)-Atom mit alternierender Protonierung (siehe markierte Struktur in Abbildung 2-8) diskutiert. Bei dieser Koordinationsart wird ein alternierender Protonierungsmechanismus angenommen. Eine Beteiligung mehrerer Eisenzentren ist wahrscheinlich, da in einkernigen Fe(II)-Komplexen das Distickstoffmolekül nicht die zur Ammoniaksynthese notwendige Aktivierung aufweist. Bisher ist die Synthese eines mehrkernigen Eisenkomplexes mit der diskutierten verzerrt end-on verbrückenden Geometrie jedoch nicht gelungen. Auch deuten einige Studien eher auf eine end-on-Koordination des N₂ hin,^[40] so dass hier noch keine Aussage getroffen werden kann.

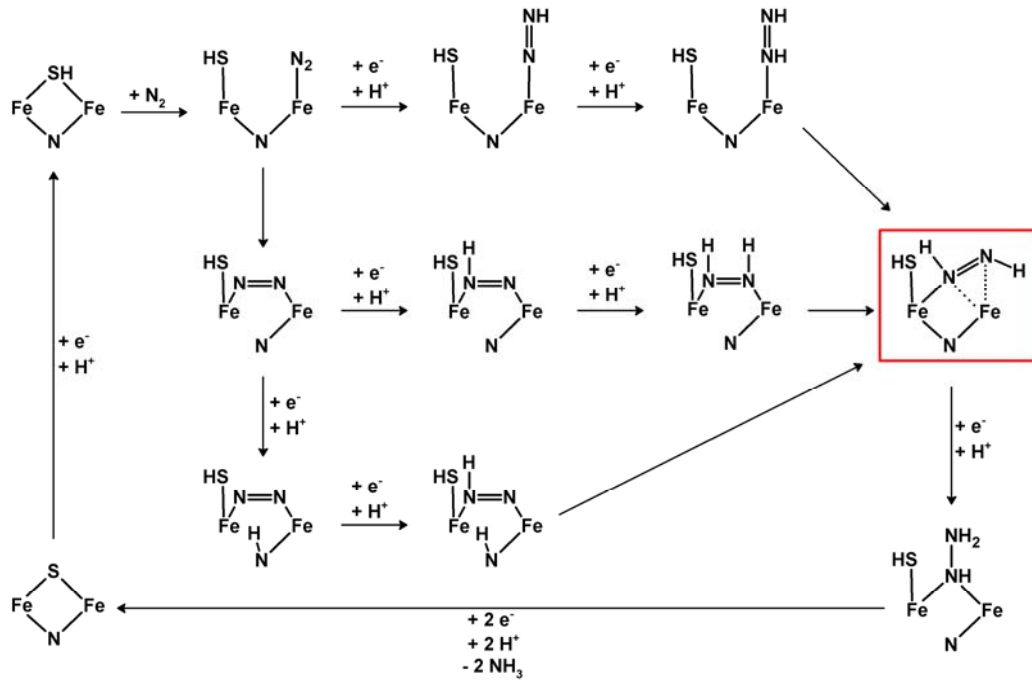


Abbildung 2-8. Teil eines möglichen Stickstofffixierungsmechanismus am FeMoco. Die verbrückende Koordination des Distickstoffmoleküls an zwei Eisenzentren ermöglicht die Reduktion und Protonierung bis zur NN -Bindungsspaltung und dem Freiwerden von Ammoniak.^[46]

2.2.3 Die synthetische Stickstofffixierung

Vorbild für die Forschung an stickstofffixierenden Komplexen ist die enzymatische Fixierung von Luftstickstoff unter Standardbedingungen durch die Nitrogenase, wie sie im Stoffwechselkreislauf von speziellen Mikroorganismen stattfindet (siehe Kapitel 2.2.2). Sie soll Aufschluss über den bislang unbekannten Mechanismus (siehe Kapitel 2.2.2.2) der Reduktion und Protonierung von Distickstoffmolekülen am FeMoco geben. Ein grundlegendes Problem der katalytischen Stickstofffixierung ist das Redoxpotential der Wasserstoffprotonen, die zur Protonierung des Distickstoffs nötig sind. Zur Reduktion von Distickstoff werden solche negative Potentiale benötigt, dass Protonen bereits zu elementarem Wasserstoff reduziert werden. Wie im Kapitel 2.2.2 beschrieben entsteht auch bei der biologischen Stickstofffixierung Wasserstoff als Nebenprodukt.

Mit der Veröffentlichung des ersten Distickstoffkomplexes $[\text{RuN}_2(\text{NH}_3)_5]$ begann 1965 die Forschung an den auf Organometallkomplexen basierenden Modellsystemen der Nitrogenase.^[52] 1972 begann mit Chatt *et al.* die Erforschung eines Modellsystems mit Molybdän-Phosphin-Komplexen. Dieses ist in der Lage durch elektrochemische Reduktion in Gegenwart von Protonen Ammoniak zu erzeugen.^[7] 1997 erschien ein zweites Modellsystem. Es enthält ebenfalls Molybdän als Zentralatom, welches von dem sterisch anspruchsvollen Triamidoaminligand $([(\text{RNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]^{3-})$ umgeben ist. Dieses System konnte erstmals katalytisch Ammoniak erzeugen, doch wurde eine Zerstörung des Katalysators innerhalb weniger Zyklen beobachtet.^[53] Diese beiden Modellsysteme sind in den folgenden beiden Kapiteln beschrieben.

2.2.3.1 Der Schrock-Zyklus

Das bislang einzige System, das katalytisch Ammoniak erzeugen kann, basiert auf einem Molybdän(III)-Tris(hexaisopropylterphenyl)triamidoamin-Komplex, der von Schrock *et al.* synthetisiert wurde.^[53-62] Dieser Komplex ist in Abbildung 2-9 dargestellt. Der verwendete $[\text{hiptN}_3\text{N}]^{3-}$ -Ligand trägt eine verbrückende Aminfunktion und drei davon ausgehende Alkylarme mit Amidfunktionen. Diese tragen endständig Hexaisopropylterphenylreste (hipt), die sehr viel Raum einnehmen. Jedes der Stickstoffatome koordiniert an das Zentralatom. Dieser Komplex kann ein Distickstoffmolekül binden und aktivieren, so dass es protoniert und anschließend reduziert werden kann. Zusätzlich verhindert der Ligand durch die sterische Abschirmung des Molybdänzentrums und des Distickstoffliganden die Koordination von Lewissäuren an das Zentralatom, sowie Disproportionierungsreaktionen. Auch die verbrückende Bindung des Distickstoffs zwischen zwei Molybdänzentren ist aufgrund des großen Raumbedarfs des Liganden nicht möglich.

Stellt man Lutidiniumtetrakis(3,5-bis-trifluoromethyl-phenyl) als Protonenquelle und Decamethylchromocen ($E = -1.45 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}^{[63]}$) als Reduktionsmittel zur Verfügung, so durchläuft der Komplex im Mittel sechs Zyklen und setzt Ammoniak in einer Gesamtausbeute von 65%, bezogen auf die Menge Reduktionsmittel frei.^[61] Mit den verbleibenden 35% wurde Wasserstoff erzeugt. Bezieht man die Ausbeute auf den Katalysator, wurden 4 Moleküle Ammoniak pro Komplex erhalten. Schrock schlägt den in Abbildung 2-10 gezeigten Zyklusverlauf vor.

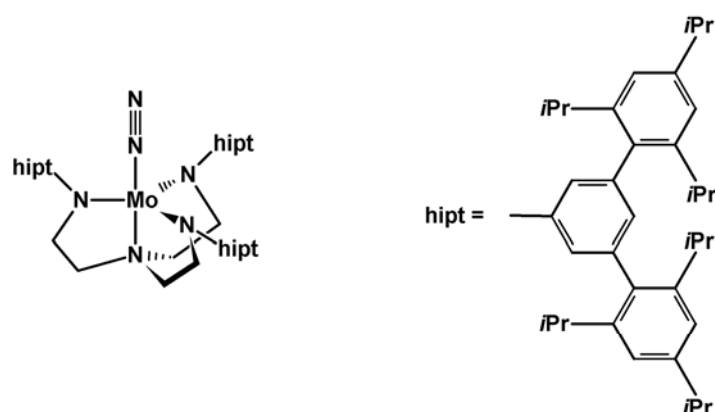


Abbildung 2-9. Von Schrock *et al.* synthetisierter $[\text{Mo}(\text{hiptN}_3\text{N})(\text{N}_2)]$ -Komplex.^[53-62]

Es wurden bis zu diesem Zeitpunkt acht dieser Zwischenstufen des katalytischen Zyklus isoliert, spektroskopisch und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Dabei wurden neben dem Startkomplex **S1** folgende Verbindungen gefunden: der Distickstoff-Mo(IV)-Komplex $[\text{Mo}(-\text{N}_2)(\text{hiptN}_3\text{N})]^-$ (**S2**, diamagnetisch), der Mo(IV)-Diazenidokomplex $[\text{Mo}(-\text{NNH})(\text{hiptN}_3\text{N})]$ (**S3**, diamagnetisch), der Mo(IV)-Hydrazidokomplex $[\text{Mo}(=\text{NNH}_2)(\text{hiptN}_3\text{N})]^+$ (**S4**, diamagnetisch), der Mo(IV)-Nitridokomplex $[\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{hiptN}_3\text{N})]$ (**S7**, diamagnetisch), der Mo(IV)-Imido- $[\text{Mo}(=\text{NH})(\text{hiptN}_3\text{N})]^+$ (**S8**, diamagnetisch) und die beiden Aminokomplexe $[\text{Mo}(-\text{NH}_3)(\text{hiptN}_3\text{N})]^+$ (**S12**, Mo(VI), paramagnetisch) und $[\text{Mo}(-\text{NH}_3)(\text{hiptN}_3\text{N})]$ (**S13**, Mo(III), paramagnetisch, Low-Spin). Modifikationen am Schrock-Zyklus konnten bislang keine weitere Verbesserung des Systems erreichen.

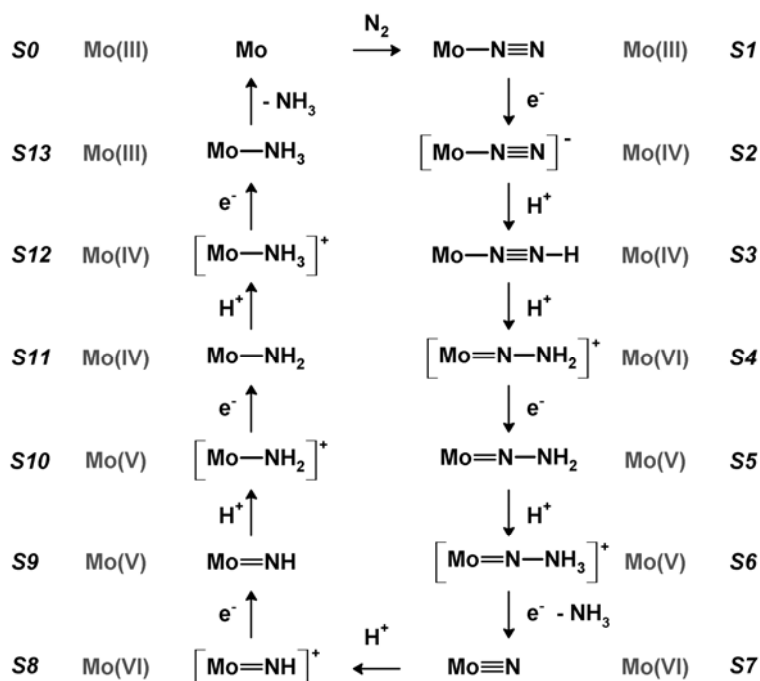


Abbildung 2-10. Schematische Darstellung des Schrock-Zyklus.^[53, 55-58, 61]

2.2.3.2 Der Chatt-Zyklus

Aktivierung

Das erste Modell zur Untersuchung des Mechanismus der Nitrogenase wurde von Chatt *et al.* entwickelt. Es basiert auf Molybdän- und Wolframkomplexen mit bidentaten Phosphinliganden, da diese moderat aktiviert sind.^[64] Das bedeutet, die NN-Bindungsordnung wird durch Verschiebung der Elektronendichte vom Metall auf den Liganden erniedrigt. Dies spiegelt sich in einer niedrigeren Schwingungsfrequenz im Vergleich zum freien Stickstoff wieder (freies N₂: 2331 cm⁻¹, moderat aktivierte Komplexe: 1930-2030 cm⁻¹).^[65] Mit der Aktivierung steigt die M—Bindungsordnung an, während die NN-Bindungsordnung sinkt. Die Aktivierung ist die Voraussetzung dafür, dass der Stickstoff durch eine Säure protoniert werden kann; bei einer zu starken Aktivierung können jedoch die einzelnen Zwischenstufen des Zyklus nicht isoliert und untersucht werden. In Abbildung 2-11 sind Beispiele für verschiedene Aktivierungsstufen dargestellt. Dort ist deutlich zu erkennen, dass in dem Verlauf von „nicht aktiviert“ bis „NN-

Spaltung“ die Länge der NN-Bindung zunimmt und sich die Schwingungsfrequenz dieser Bindung erhöht.

Die Aktivierung ist abhängig von der Art des Metallzentrums und Beschaffenheit der Liganden. Die Aktivierung steigt zum einen mit der Fähigkeit der Liganden Elektronendichte zu donieren, zum anderen mit der Stärke der Wechselwirkung der besetzten Metall-d-Orbitale mit den π^* -Orbitalen des Distickstoffliganden. Bei den im Chatt-Zyklus verwendeten Komplexen wurde eine höhere Aktivierung der Wolframkomplexe gegenüber den Molybdänkomplexen beobachtet. Grund hierfür sind die diffuseren d-Orbitale des Wolframs, die besser mit den π^* -Orbitalen des Distickstoffliganden überlappen und somit zu einer stärkeren Rückbindung führen, als sie im Molybdänkomplex gefunden wird. Weiterhin ist der N_2 -Ligand in $[M(N_2)_2(depe)_2]$ ($depe$ = 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan) höher aktiviert als in den $dppe$ -Komplexen ($dppe$ = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), da Alkylphosphinliganden mehr Elektronendichte donieren als die entsprechenden Phenylphosphine.^[66]

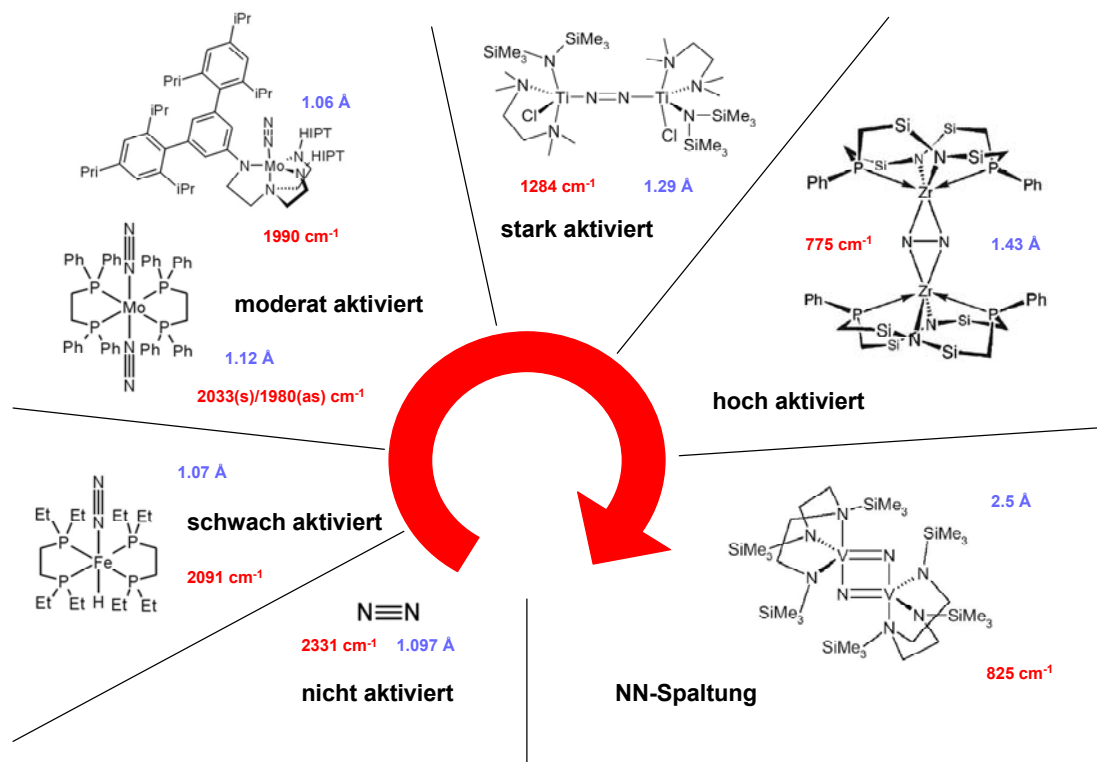


Abbildung 2-11. Beispiele für unterschiedlich stark aktivierte Komplexe mit NN-Bindungslängen und NN-Streckschwingungsfrequenzen.

Ablauf des Chatt-Zyklus

Der Chatt-Zyklus (in Abbildung 2-12 dargestellt) beginnt formal mit dem *trans*-M(0)-Bisdickstoff-Komplex (M = Mo, W) **C1**. Es werden anders als in der Nitrogenase – die alternierend Elektronen und Protonen überträgt – immer abwechselnd zwei Protonen und zwei Elektronen übertragen. Die erste Protonierung führt zum Diazenido-Komplex **C2** mit einem M(II)-Zentrum; dabei wird ein Distickstoffligand abgespalten und das Anion der verwendeten Säure koordiniert. Die NN-Bindungsordnung erniedrigt sich dabei auf 2. Bei einem Überschuss an Säure wird sogleich das zweite Proton übertragen und der Hydrazido-M(IV)-Komplex **C3** gebildet. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen ergaben, dass die Kraftkonstante der N=N-Bindung etwa der des Isodiazenliganden in bekannten Eisen-Komplexen entspricht.^[67] Deshalb entspricht die üblicherweise Hydrazido-M(IV)-Komplex genannte Zwischenstufe eher einem Isodiazen-M(II)-Komplex.^[65]

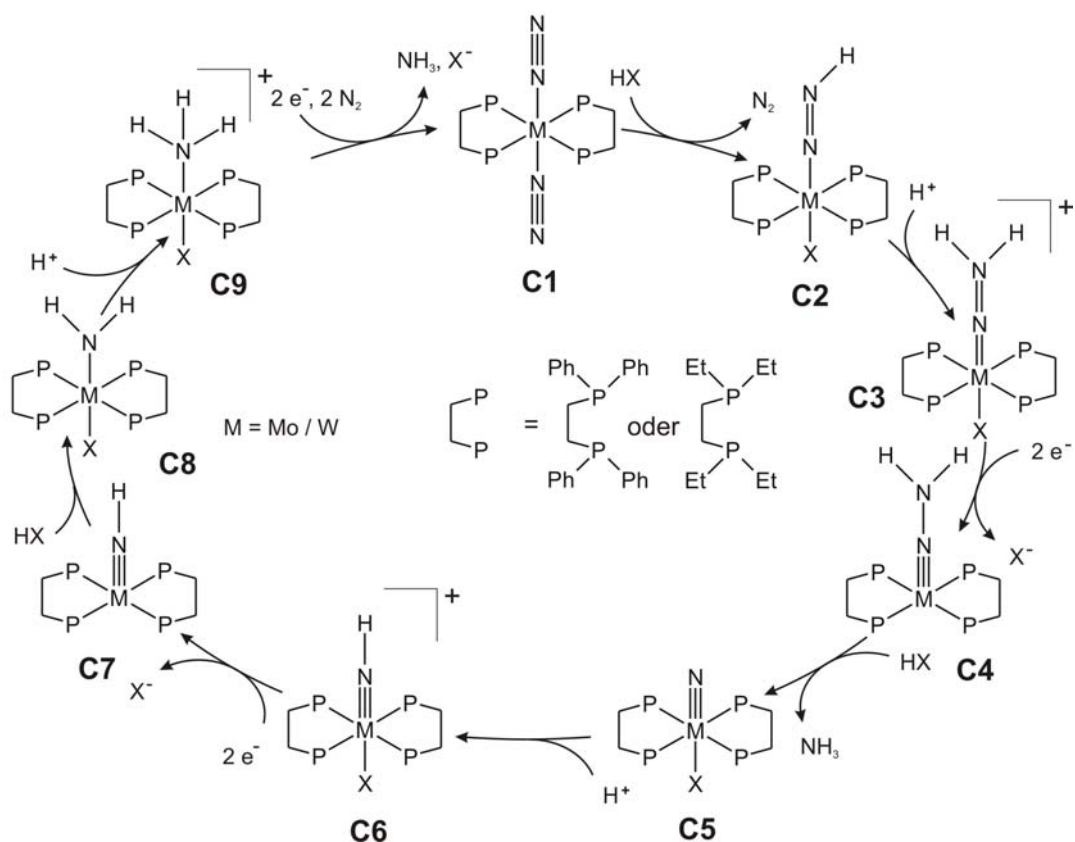


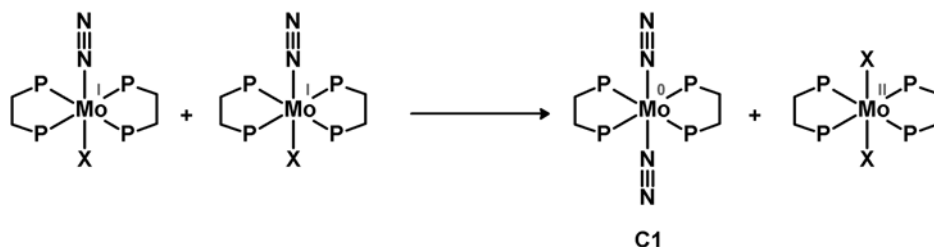
Abbildung 2-12. Der Chatt-Zyklus. **C1**: Bisdickstoff-Mo(0), **C2**: Diazenido-Mo(II), **C3**: Hydrazido-Mo(IV), **C4**: Hydrazido-Mo(II), **C5**: Nitrido-Mo(IV), **C6**: Imido-Mo(IV), **C7**: Imido-Mo(II), **C8**: Amido-Mo(II), **C9**: Amino-Mo(II).

Wird als Ligand *depe* verwendet, lässt sich durch weitere Protonierung der Hydrazidium-M(IV)-Komplex herstellen.^[68-70] Dieser Komplex ist inert gegen NN-Spaltung und lässt sich nicht mit den weniger elektronendonierenden Bis(diphenylphosphino)ethanliganden (*dppe*) erreichen. Der Komplex **C3** muss zur Abspaltung von Ammoniak mit zwei Elektronen reduziert werden, so dass ein fünffach-koordinierter Mo(II)-Hydrazidokomplex **C4** entsteht, der extrem empfindlich gegenüber Oxidation und Protonierung ist. Durch die stärkere Donierung von Elektronendichte auf den Stickstoffliganden erniedrigt sich die NN-Bindungsordnung weiter auf einen Wert zwischen 1 und 2.^[71] Auf weitere Protonierung erfolgt unmittelbar die NN-Spaltung und wird das erste Ammoniakmolekül frei.^[72] Dabei wird ein Nitrido-Mo(IV)-Komplex **C5** erhalten, welcher in einem Protonierungs-/Deprotonierungsgleichgewicht mit dem Imido-Mo(IV)komplex **C6** steht.^[73-77] Bis zu dieser Stufe konnten alle Intermediate des Chatt-Zyklus synthetisch zugänglich gemacht werden. Die Reduktion des Imidokomplexes und anschließende Isolierung des Produkts gelang bisher nicht.^[78]

Ausbeute und Nebenreaktion

Bisher konnte der Chatt-Zyklus nicht katalytisch realisiert werden. Er leidet nicht unter einer Ligandenprotonierung wie das Schrock-System, eine katalytische Erzeugung von Ammoniak über den Chatt-Zyklus gelang jedoch noch nicht. Grund dafür sind das Koordinieren der konjugierten Base unter Verlust eines Distickstoffliganden und die anschließende Disproportionierungsreaktion des Bisdistickstoffkomplexes, die im folgenden Abschnitt beschrieben sind. Es konnte jedoch Ammoniak aus der elektrolytischen Umsetzung des Hydrazidokomplexes $[W(OTf)(NNH_2)(dppe)_2](OTf)$ in der Gegenwart von Trifluormethansulfonsäure und N_2 gewonnen werden. Dabei wurde bei einem Potential von -2.6 V gegen Fc/Fc^+ etwa 0.23 mol Ammoniak und 0.01-0.02 mol Hydrazin pro mol Hydrazidokomplex nachgewiesen. Weiterhin wurde gezeigt, dass der Wolfram(0)-Komplex $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ gebildet wird.^[7]

Eine Reihe von Nebenreaktionen führt zur Zerstörung des Katalysators und verhindert die katalytische Umsetzung. Die wichtigste dieser Reaktionen ist in Schema 2-1 dargestellt.



Schema 2-1. Disproportionierung von Mo(I)-Komplexen zu Mo(II)- und Mo(0)-Komplexen nach Durchlauf des Chatt-Zyklus.

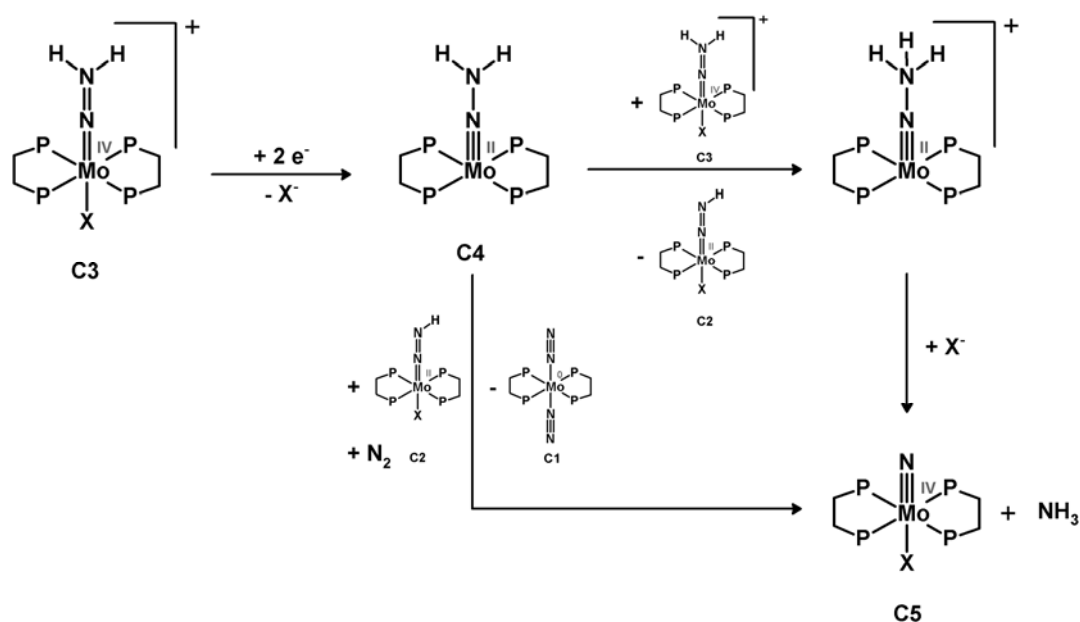
Bei der Protonierung des Bis(distickstoff)komplexes wird ein Distickstoffligand durch das Anion der zugegebenen Säure verdrängt. Dieses Anion wird auch bei erneuter Reduktion nicht mehr vollständig abgegeben. Zwei der dadurch entstehenden $[MX(N_2)(dppe)_2]$ können nun zu der Molybdän(0)-Spezies $[M(N_2)_2(dppe)_2]$ und dem Molybdän(II)-Komplex $[M(X)_2(dppe)_2]$ disproportionieren. Ansatzpunkt weiterer Forschung ist hier die Absättigung der *trans*-Position durch den Liganden selbst. Mono-Distickstoff-Pentaphosphinkomplexe wurden bereits durch die gemeinsame Koordination eines zweizähligen und eines dreizähligen Liganden verwirklicht. Es wurde gezeigt, dass bei geeigneter Wahl Phosphinliganden den Stickstoffliganden zwar ausreichend aktivieren, aber so schwach gebunden sind, dass sie durch viele Anionen verdrängt werden.^[9, 12, 79, 80] Sie sind somit nur für Säuren mit schwach koordinierenden Anionen geeignet. Hier wäre ein fünfzähliger Ligand von Vorteil, da in einem solchen Komplex die Koordination von Anionen in *trans*-Stellung zum Bis(distickstoff)liganden verhindern könnte. Es konnte bisher jedoch kein Distickstoffkomplex mit fünfzähligem Phosphinliganden synthetisiert werden.

Ein weiteres Problem des Chatt-Zyklus sind die stark negativen Potentiale, die für die Reduktion nötig sind, da diese die Gefahr von Nebenreaktionen bergen. Besonders die Reduktion des Mo(IV)-Imidokomplexes (C6) und die Reduktion nach Durchlauf des Zyklus, um erneut Distickstoff binden zu können, bedürfen

tiefer Potentiale. Durch Modifikation der Liganden könnte ein Zyklus erhalten werden, der statt der Mo(0)-Stufe nur einen Mo(I)-Komplex durchläuft und somit bei höheren Potentialen ablaufen könnte, ohne die unerwünschte Disproportionierungsreaktion (Schema 2-1).^[81] Dies könnte mit einem fünfzähligen anionischen Liganden gelingen.

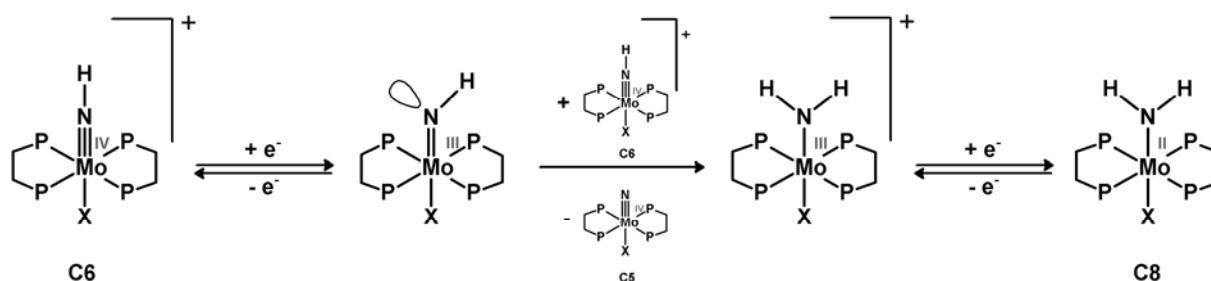
Kreuzreaktionen

Weiterhin machen die Reaktionen der verschiedenen Zwischenstufen untereinander die Isolation der einzelnen Intermediate unmöglich.^[13] Bei Reduktion eines Mo(IV)-Hydrazidokomplexes (C3) wird das Produkt durch das Edukt protoniert, woraufhin es zur NN-Spaltung und zur Freisetzung von Ammoniak kommt. Der Hydrazidokomplex kann zwei Moleküle der reduzierten Spezies protonieren und wird damit zum Distickstoffkomplex (C1). Diese Kreuzreaktionen sind in Schema 2-2 gezeigt.



Schema 2-2. Kreuzreaktionen während der Reduktion eines Hydrazidokomplex.

Auch bei der Reduktion des Imidokomplexes (**C6**) kann es zur Protonierung der reduzierten Spezies durch das Edukt kommen (siehe Schema 2-3). Dabei entstehen der Nitridokomplex (**C5**), der die vorhergehende Stufe im Chatt-Zyklus darstellt und der im Chatt-Zyklus folgende Amidokomplex (**C8**). Für die Effektivität des Chatt-Zyklus spielen diese Reaktionen keine Rolle, da alle beteiligten Komponenten Intermediate des Zyklus sind. Zur isolierten Betrachtung jedoch haben sich Komplexe bewährt, die nicht protoniert sondern alkyliert wurden. Die Alkylreste werden unter den benötigten Bedingungen nicht abgespalten, so dass Kreuzreaktionen ausgeschlossen werden können.



Schema 2-3. Kreuzreaktionen zwischen Edukt und Produkt während der Reduktion eines Imido-komplexes.

3 Die NN-Spaltung

Ein bedeutender und laut DFT-Rechnungen der am stärksten exotherme Schritt im Chatt-Zyklus ist die NN-Spaltung.^[81] Die Reaktion des Mo/W(II)-Alkylhydrazidokomplexes $[M(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ ($M = Mo, W$) (**B^M_{dppe}**) mit $HN(C_2H_5)_3BPh_4$ (eine schwache Säure mit nicht-kordinierendem Anion) in Acetonitril wurde bereits von Henderson *et al.* mit einer stopped-flow-Apparatur mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt.^[82] Zur Untersuchung dieser Reaktion wird **B^M_{dppe}** verwendet, da $[M(NNH_2)(dppe)_2]$ (**C4**) nicht rein gewonnen werden kann. Der Grund hierfür sind die bereits beschriebenen Kreuzreaktionen (siehe 2.2.3.2, Schema 2-2) von **C4** mit dem Edukt $[MBr(NNH_2)(dppe)_2]Br$ (**C3**) während der Synthese. **B^M_{dppe}** wird durch Reduktion mit *n*-Butyllithium aus dem M(IV)-Komplex $[MBr(NNC_5H_{10})(dppe)_2]Br$ dargestellt. Der fünffach koordinierte Komplex ist extrem empfindlich gegenüber Sauerstoff und Protonendonatoren.

Der $[M(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ -Komplex, der keine aciden Wasserstoffatome trägt und somit keine ungewünschten Reaktionen eingeht, spaltet bei der Reaktion mit Säure Piperidin ab. Während der Reaktion des Komplexes mit der Säure $HN(C_2H_5)_3BPh_4$ wurde die Veränderung der Extinktion bei einer Wellenlänge von 400 nm über die Zeit verfolgt. Theoretische Rechnungen ergaben, dass die NN-Bindungsspaltung praktisch keine Energiebarriere aufweisen sollte; deshalb überraschte die für den Wolframkomplex **B^W_{dppe}** beobachtete deutliche Reduktion der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur.^[75] Die Reaktion, die bei Raumtemperatur zu schnell verlief, um die Kinetik mit einer UV/Vis-Stopped-flow-Apparatur zu untersuchen, war bei -70 °C für diese Methode langsam genug. Somit stieg das Interesse an der Untersuchung des Molybdän-Komplexes bei verschiedenen Temperaturen. Die Reaktion von **B^{Mo}_{dppe}** mit Säure verlief nach Henderson *et al.* bereits bei Raumtemperatur ausreichend langsam, um diese zu beobachten. Mit der Theorie nach Eyring (siehe Kapiteln 3.1.1) lassen sich aus temperaturabhängigen Messungen die Aktivierungsparameter

ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger errechnen. Weiterhin wären kinetische Messungen des bislang unbekannten Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]$ interessant, da dieser ein einfacheres optisches Absorptionsspektrum besitzen sollte. In Komplexen mit Arylphosphin-Liganden treten nämlich im Bereich der Ligandenfeldübergänge zusätzlich Metall-Phosphin-Charge-Transfer-Übergänge auf, welche in Alkylphosphin-Komplexen zu höherer Energie, also in den UV-Bereich verschoben sind. Die Zuordnung der Ligandenfeld-Übergänge sollte in diesen Spektren ohne die störenden Metall-Liganden-Charge-Transfer-Banden leichter sein.^[83, 84]

Ziel des ersten Teils dieser Arbeit war also zum einen die kinetische Untersuchung der Reaktion von $\mathbf{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ mit $\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BPh}_4$ in einer stopped-flow-Apparatur mittels UV/Vis-Spektroskopie bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen und verschiedenen Temperaturen. Aus den temperaturabhängigen Messungen sollten die Aktivierungsparameter dieser Reaktion ermittelt werden. Zum anderen sollte aus bereits erläuterten Gründen die Synthese des Alkylphosphin-Komplexes $\mathbf{B}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ verfolgt werden.

3.1 Kinetische und spektroskopische Untersuchungen zur NN-Spaltung von $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ ($\text{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$)

3.1.1 Structural, Spectroscopic, and Kinetic Investigation of Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})-$ $(\text{dppe})_2]\text{Br}$ and $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$: Activation Parameters and Revised Mechanism for N-N Cleavage

Reprinted with permission from Inorg. Chem. 2009, 48 (5), 2078-2093.

Copyright (2009) American Chemical Society.

Der Eigenanteil dieser Veröffentlichung umfasst alle durchgeführten Synthesen, sowie sämtliche Probenvorbereitungen und Durchführung der IR- und Stopped-flow-Messungen, außerdem die Durchführung der DFT-Rechnungen.

Auswertung und Interpretation der Ergebnisse wurde in Zusammenarbeit mit den Korrespondenzautoren vollzogen.

Kurzdarstellung

Die NN-Bindungsspaltung, bei der ein Molekül Ammoniak freigesetzt wird, ist ein entscheidender und der einzige stark exotherme Reaktionsschritt im Chatt-Zyklus. Die Kinetik der NN-Bindungsspaltung wurde anhand von UV/Vis-spektroskopischen Messungen der Reaktion des Mo(II)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ ($\text{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$) mit einem Überschuss der Säure Triethylammoniumtetraphenylborat untersucht. Die Reaktion wurde in Acetonitril in einer stopped-flow-Apparatur bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen durchgeführt. Es wurden die zeitabhängigen UV/Vis-Spektren der Reaktion gezeigt und anhand des Geschwindigkeitsgesetzes ein Reaktionsmechanismus entwickelt. Weiterhin wurden konnten die Aktivierungsparameter der einzelnen Reaktionsschritte bestimmt. Diese konnten mit Hilfe von DFT-Rechnungen erklärt werden. Die Ergebnisse weichen deutlich von denen ab, die Henderson *et al.* 1989 erhielten. Diese ermittelten vermutlich durch Sauerstoffkontamination ein konzentrationsunabhängiges Verhalten für hohe Säurekonzentrationen und signifikant höhere Geschwindigkeitskonstanten. Ein schwingungsspektroskopischer Vergleich zum entsprechenden Wolframkomplex und $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{dppe})_2]$ wurde durchgeführt. Dabei werden die für den Wolframkomplex getroffenen Zuordnungen bestätigt. Weiterhin werden kristallographische und NMR-spektroskopische Untersuchungen gezeigt.

Structural, Spectroscopic, and Kinetic Investigation of the Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ and $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$: Activation Parameters and Revised Mechanism for N–N Cleavage[†]

Ameli Dreher,[‡] Klaus Mersmann,[‡] Christian Näther,[‡] Ivana Ivanovic-Burmazovic,^{*,§} Rudi van Eldik,^{*,§} and Felix Tuczek^{*,‡}

Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität Kiel, Max-Eyth-Strasse 2, 24098 Kiel, Germany, and Anorganische Chemie, Department Chemie und Pharmazie, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstrasse 1, 91058 Erlangen, Germany

Received October 14, 2008

The reaction of $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (**B^{Mo}**) with an excess of acid, $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$, is investigated applying temperature-dependent stopped-flow measurements. The kinetic data indicate a biphasic process with rate constants $k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$ which are both slower than the single rate constant reported by Henderson et al. (Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 425–430). Moreover, both rate constants exhibit a linear dependence on the acid concentration with a large intercept which is attributed to acid-dependent and acid-independent components of each reaction phase, respectively. All four reaction channels exhibit temperature-dependent reaction rates. Furthermore, **B^{Mo}** and its Mo(IV) analogue $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (**A^{Mo}**) are characterized structurally and spectroscopically. Density-functional theory calculations are performed to locate possible barriers in the overall reaction scheme and determine their energies, providing additional information for the formulation of a mechanism. The temperature-dependent rate of N–N cleavage is explained by a revised mechanism which involves an α -protonated intermediate that is inert with respect to N–N cleavage and is generated from its β -protonated counterpart by a rapid 1,2-proton shift. The implications of these results with respect to N_2 reduction in the Chatt cycle and the enzyme nitrogenase are discussed.

1. Introduction

The exploration of the different scenarios for synthetic nitrogen fixation—the conversion of N_2 to ammonia under ambient conditions—is a fascinating and actively studied area of modern coordination and organometallic chemistry.^{1–6} A central step in all of these reactions is the cleavage of the N–N bond. Besides the direct, transition-metal assisted cleavage of N_2 , the N–N bond of coordinated dinitrogen can be split after protonation and/or alkylation.^{7–15} This strategy also applies to the reduction and protonation of end-

on terminally bound dinitrogen.^{16,17} For this chemistry two reactive pathways have been established, the Schrock and the Chatt cycle. Yandulov and Schrock were the first to

[†] Reduction and Protonation of End-On Coordinated Dinitrogen. VII. Dedicated to Prof. Dr. Gerald Henkel on the occasion of his 60th birthday.

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: ivanovic@chemie.uni-erlangen.de (I.I.B.), vaneldik@chemie.uni-erlangen.de (R.v.E.), ftuczek@ac.uni-kiel.de (F.T.).

[‡] Christian Albrechts Universität.

[§] Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg.

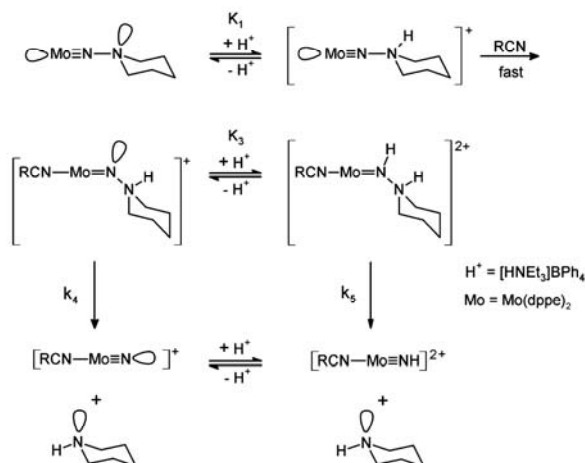
- (1) MacKay, B. A.; Fryzuk, M. D. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385–401.
- (2) Kozak, C. M.; Mountford, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1186–1189.
- (3) Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 186, 99–108.
- (4) Hidai, M.; Mizobe, Y. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1115–1133.
- (5) Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *Adv. Inorg. Chem.* **1983**, 27, 197–292.
- (6) Chatt, J.; Dilworth, J. R.; Richards, R. L. *Chem. Rev.* **1978**, 78, 589–625.
- (7) Fryzuk, M. D.; Love, J. B.; Rettig, S. J.; Young, V. G. *Science* **1997**, 275, 1445–1447.
- (8) Hussain, W.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 747–748.
- (9) Ishino, H.; Tokunaga, S.; Seino, H.; Ishii, Y.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2489–2496.
- (10) Le Grand, N.; Muir, K. W.; Petillon, F. Y.; Pickett, C. J.; Schollhammer, P.; Talarmin, J. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3115–3127.
- (11) Pickett, C. J.; Leigh, G. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1033–1035.

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

realize a “truly” catalytic ammonia synthesis, meaning that the amount of converted dinitrogen (in moles) exceeds that of the employed transition-metal complex. Their system is based on the Mo(III) triamidoamine complex $[\text{Mo}(\text{HIPT})_3]$ which upon reduction with decamethylchromocene and protonation with a lutidinium salt gives ammonia from N_2 in 6 cycles with a yield of 65%.^{18,19} The Chatt cycle, on the other hand, involves the conversion of N_2 to NH_3 on the basis of molybdenum and tungsten diphosphine complexes.^{20–22} Although no truly catalytic formation of ammonia has been achieved with this system, it provided the first rational and complete scheme for dinitrogen reduction. In particular, dinitrogen, diazenido(-), “hydrazido(2-)”, and hydrazidium complexes $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{diphos})_2]$, $[\text{MX}(\text{NNH})(\text{diphos})_2]$, $[\text{MX}(\text{NNH}_2)(\text{diphos})_2]^+$, and $[\text{MX}(\text{NNH}_3)(\text{diphos})_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}/\text{W}$; $\text{diphos} = 1,2\text{-bis}(\text{diethylphosphino})\text{ethane}$ (depe) or $1,2\text{-bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethane}$ (dppe); $\text{X} = \text{Hal}$, HSO_4 , and so forth) have been isolated and characterized.^{5,23–25} We have investigated these intermediates with the help of vibrational and optical spectroscopy coupled to density-functional theory (DFT) calculations.²⁶

The next step toward the generation of NH_3 , the cleavage of the N–N bond, requires the addition of two electrons from an external source.^{7–14} The resulting Mo(II) hydrazido(2-) species reacts with acid to give the nitrido complex and ammonia. Mechanistic insight into this process has been obtained using alkylated derivatives.^{9,27} In particular, the N–N cleavage reaction of the alkylhydrazido complex $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (B^{Mo}) has been studied by Henderson et al.²⁷ This complex can be generated by reaction of the analogous Mo(IV) complex $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (A^{Mo}) with *tert*-butyllithium. For the reaction of B^{Mo} with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ in nitriles at 25 °C, stopped-flow experiments were performed. The first part of the reaction (initial protonation and solvent coordination) was, however, too fast to be observable with this technique. Nevertheless, the actual N–N cleavage step could be monitored kinetically. The resulting rate constant k_{obs} was found to depend on the acid concentration, exhibiting a saturation behavior with a limiting value of 58.2 s^{-1} for an acid concentration of 20 mmol L^{-1}

Scheme 1



(complex concentration 0.25 mmol L^{-1}). These findings were interpreted in terms of the kinetic scheme shown in Scheme 1 where the acid-independent and acid-dependent N–N cleavage rates are denoted by k_4 and k_5 , respectively.

To obtain information with respect to the dependence of the N–N cleavage reaction on the central atom, we recently investigated the protolytic N–N cleavage of the tungsten analogue of B^{Mo} , $[\text{W}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (B^{W}). First, the spectroscopic properties and electronic structures of B^{W} and its W(IV) analogue A^{W} were evaluated and compared to those of their Mo counterparts B^{Mo} and A^{Mo} , respectively. A single-crystal X-ray structure determination of the five-coordinate W(II) complex B^{W} was reported, and the vibrational properties of compound A^{W} and B^{W} were evaluated. Infrared and Raman data were analyzed using a Quantum-chemistry assisted normal coordinate analysis (QCA-NCA). Thereby it was found that the N–N force constant decreases from 6.95 to 6.40 mdyn/\AA upon going from A^{W} to B^{W} which corresponds to a change from an N–N double bond to an intermediate between double bond and single bond. Interestingly, also the metal–N force constant decreases (from 5.73 to 4.87 mdyn/\AA), which can be understood by the increase in electronic charge on the metal atom upon two-electron reduction. Finally, the molecular orbital (MO) schemes of compounds A^{M} and B^{M} ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) were determined using DFT, with special emphasis on the nature of the frontier orbitals.²⁸

Then, the N–N cleavage reaction of the dialkylhydrazido complex B^{W} upon treatment with acid, leading to the nitrido complex and piperidine, was investigated experimentally and theoretically.²⁹ Most importantly, B^{W} was found to react orders of magnitude faster with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ in nitrile solvents at room temperature than its Mo analogue, B^{Mo} . Therefore stopped-flow experiments were performed at -70°C for the reaction of B^{W} with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ in propionitrile. Evaluation

- (12) Pool, J. A.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Nature* **2004**, *427*, 527–530.
- (13) Schrock, R. R.; Glassman, T. E.; Vale, M. G.; Kol, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1760–1772.
- (14) Smith, J. M.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15752–15753.
- (15) Sadique, A. R.; Gregory, E. A.; Brennessel, W. W.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8112–8121.
- (16) Lehnert, N.; Tuzek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1659–1670.
- (17) Lehnert, N.; Tuzek, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1671–1682.
- (18) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- (19) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5542–5542.
- (20) Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1520–1524.
- (21) Tuzek, F.; Lehnert, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2636–2638.
- (22) Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L. *Nature* **1975**, *253*, 39–40.
- (23) Tuzek, F.; Horn, K. H.; Lehnert, N. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 107–120.
- (24) Leigh, G. J. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 177–181.
- (25) Galindo, A.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Hughes, M.; Mason, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 283–288.
- (26) Horn, K. H.; Lehnert, N.; Tuzek, F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1076–1086.
- (27) Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 425–430.

- (28) Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Mersmann, K.; Näther, C.; Peters, G.; Tuzek, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3016–3030.
- (29) Mersmann, K.; Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Studt, F.; Paulat, F.; Peters, G.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuzek, F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3031–3045.

of the kinetic data indicated biphasic behavior, which was interpreted in the following way: protonation of \mathbf{B}^W is completed within the dead time of the stopped-flow apparatus, leading to the primary protonated intermediate \mathbf{B}^WH^+ . Propionitrile coordination to this species proceeds at -70°C with a rate constant $k_{\text{obs}(1)}$ of $1.5 \pm 0.4\text{ s}^{-1}$, generating the intermediate $\text{RCN}\cdot\mathbf{B}^WH^+$ ($R = \text{Et}$) that subsequently mediates N–N bond splitting in a slower reaction ($k_{\text{obs}(2)} = 0.35 \pm 0.08\text{ s}^{-1}$, 6 equiv of acid). Obviously these findings differ from the results reported for \mathbf{B}^{Mo} , where only one reaction phase corresponding to the N–N cleavage step had been observed.²⁷ Moreover, $k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$ for \mathbf{B}^W were found to be independent of the acid concentration, again in contrast to the Mo system, where an acid-dependent rate constant had been observed. This suggests that in the W system the protonation equilibrium, which corresponds to K_3 shown in Scheme 1 for the Mo system, is already saturated at low acid concentrations, demonstrating a higher activation in \mathbf{B}^W than in \mathbf{B}^{Mo} toward N–N cleavage.

DFT calculations were performed on Mo model complexes to understand the experimentally observed reactivities of \mathbf{B}^{Mo} or \mathbf{B}^W with acids in nitrile solvents.²⁹ The quality of these calculations was checked by a comparison between measured and calculated vibrational frequencies. The N–N cleavage of \mathbf{B}^{Mo} and \mathbf{B}^W upon reaction with protons was simulated theoretically. It was found that this process is strongly exothermic. Moreover, geometry optimization of a solvent-coordinated, N_β -protonated Mo dialkylhydrazido intermediate was found to spontaneously lead to separation into the nitrido complex and piperidine, corresponding to an activationless, heterolytic N–N bond cleavage process. Finally, DFT also indicated a spontaneous cleavage of solvent-coordinated \mathbf{B}^{Mo} and \mathbf{B}^W protonated at N_α and N_β . These results were difficult to reconcile with the experimental data obtained for \mathbf{B}^W which indicated a strong temperature dependence of the N–N cleavage reaction (vide supra).

To address this point, the N–N cleavage reaction of the Mo and W dialkylhydrazido complexes \mathbf{B}^{Mo} and \mathbf{B}^W is reinvestigated in the present study, with emphasis on measuring its temperature dependence and determining the corresponding activation parameters. To this end the reaction of the molybdenum complex \mathbf{B}^{Mo} with acid is studied in a temperature interval ranging from -35 to $+15^\circ\text{C}$. Note that only for this complex the reaction rates are in a regime where stopped-flow kinetics can be applied; for the W complex the corresponding rates become too fast if the temperature is raised above -70°C . The obtained data are again interpreted with the help of DFT, complementing the computational results obtained in the previous investigation.²⁹ In this context also the IR and Raman spectra of \mathbf{A}^{Mo} and \mathbf{B}^{Mo} are presented and interpreted on the basis of the normal coordinate analysis developed previously for \mathbf{A}^W and \mathbf{B}^W . To understand the mechanistic details of the N–N cleavage process, additional DFT calculations on this reaction in the regime of low acid concentration are performed. On the basis of these new theoretical results a revised scheme for the N–N cleavage reaction of \mathbf{B}^{Mo} and \mathbf{B}^W is proposed which accounts for all

Table 1. Crystal and Refinement Data for Compound \mathbf{B}^{Mo}

| \mathbf{B}^{Mo} | |
|---|--|
| formula | $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{MoN}_2\text{P}_4$ |
| MW/ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ | 990.87 |
| crystal color | black |
| crystal system | monoclinic |
| space group | $C2/c$ |
| a , Å | 16.348 (2) |
| b , Å | 19.974 (2) |
| c , Å | 16.673 (2) |
| β , Å | 108.95 (1) |
| V , Å ³ | 5149.1 (7) |
| temperature, K | 220 |
| Z | 4 |
| D_{calc} , $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 1.278 |
| $F(000)$ | 12064 |
| 2θ -range | $4-54^\circ$ |
| $h/k/l$ ranges | $-20/20, -25/25, -19/21$ |
| μ , mm^{-1} | 0.417 |
| measured refl. | 21991 |
| R_{int} | 0.0540 |
| independent refl. | 5504 |
| refl. with $I > 2\sigma(I)$ | 4792 |
| refined parameters | 314 |
| $R_1 [I > 2\sigma(I)]$ | 0.0327 |
| wR_2 [all data] | 0.0863 |
| GoF | 1.023 |
| min./max. res., $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ | 0.35/–0.67 |

experimental observations and resolves the mechanistic problems which have emerged in the previous study.²⁹

II. Experimental and Computational Procedures

A. Sample Preparation. The complexes $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\cdot\text{Br}$ (\mathbf{A}^{Mo}), $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (\mathbf{B}^{Mo}) and $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$ were prepared according to literature procedures.^{11,30,31} Samples were handled under nitrogen or argon atmosphere using Schlenk techniques. All solvents were dried under argon. Triethylammoniumtetraphenylborate was synthesized from a metathesis reaction between ammoniumhydrochloride and sodium tetraphenylborate according to a method described in the literature.³²

B. X-ray Structure Analysis. Intensity data were collected using a STOE imaging plate diffraction system (IPDS-1) with Mo $K\alpha$ radiation (cf. Table 1). The structure was solved with direct methods using SHELXS-97, and refinement was performed against F^2 using SHELXL-97.³³ All non-H atoms were refined anisotropically. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. The carbon atoms of the dialkylhydrazido ligand are disordered around a 2-fold axis. The structure was also refined in space group Cc , where the 2-fold axis is not present. However, the dialkylhydrazido ligand was still disordered and the Flack-X-parameter refined to 0.50 (5). The structure contains solvent accessible voids of about 110 \AA^3 , which are definitely not filled with solvent. CCDC 696222 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from the Cambridge Crystallographic Data Center via www.ccdc.cam.uk/data_request.cif.

- (30) Chatt, J.; Hussain, W.; Leigh, G. J.; Terreros, F. P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1408–1415.
- (31) Al-Salih, T. I.; Pickett, C. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1255–1264.
- (32) Rodima, T.; Kaljurand, I.; Pihl, A.; Maemets, V.; Leito, I.; Koppel, I. A. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1873–1881.
- (33) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97 and SHELXL-97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*; University of Göttingen: Göttingen, Germany, 1997.

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

C. NMR Spectroscopy. NMR spectra were recorded on a Bruker Avance 400 Pulse Fourier transform spectrometer operating at a ^1H frequency of 400.13 MHz using a 5 mm inverse triple-resonance probe head. Referencing was done with TMS $\delta_{\text{TH}} = 0$ ppm as substitutive standard. The sample was measured in CD_2Cl_2 at 300 K.

D. IR Spectroscopy. Middle-infrared spectra (MIR) were obtained from KBr pellets using a Mattson Genesis type 1 spectrometer at 10 K. The spectra were recorded from 4000–40 cm^{-1} with a resolution of 2 cm^{-1} .

E. Raman Spectroscopy. For the Raman spectra of A^{Mo} and $[\text{MoBr}_2(\text{dpe})_2]$ a NIR-FT-Raman spectrometer IFS 66/CS with a Bruker FRA 106 module was used. The radiation source was a 350 mW-NdYAG-Laser with a wavelength of 1064 nm. Resonance Raman spectra of B^{Mo} were recorded with a DILOR XY-multichannel Raman spectrometer with a triple monochromator and a CCD detector. Excitation wavelengths between 454.5 and 647.1 nm were generated by an Ar^+/Kr^+ laser. The resolution was between 2.5 and 0.8 cm^{-1} depending on the wavelength.

F. Stopped-Flow Measurements. Concentration- and temperature-dependent kinetic data were obtained by recording time-resolved UV/vis spectra using a modified Bio-Logic stopped-flow module $\mu\text{SFM-20}$ instrument combined with a cryo-stopped-flow accessory (Huber CC90 cryostat) and equipped with a J & M TIDAS high-speed diode array spectrometer with a combined deuterium and tungsten lamp (200–1015 nm bandwidth). Isolast O-rings were used for all sealing purposes. The Bio-Logic stopped-flow system is especially designed for oxygen sensitive experiments, having an excellent sealing system and enabling N_2 or Ar to be purged through the system, that is, through the syringe- and mixing-blocks, and through the tubing system. To further exclude the possibility of any O_2 leakage, we performed measurements in the apparatus without injecting acid and observed no spectral change with respect to the spectrum of original compound B^{Mo} . Concentration-dependent measurements were performed in acetonitrile by mixing a solution of B^{Mo} (the complex concentration was kept constant, $[\text{complex}] = 0.25$ mM) with an excess of $[\text{HNEt}_3]\text{BPh}_4$ in a 1:1 volume ratio. Data were analyzed using the integrated Bio-Kine software version 4.23 and the Specfit32 program.

Complete time-dependent spectra were taken for every temperature and acid concentration. The time evolution was fitted to a sequential reaction pathway $\text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$; that is, every time-dependent spectrum is considered as composed of the initial spectrum (B), the final spectrum (D) and the spectrum of the intermediate (C). Each “run” (i.e., stopped-flow experiment for one concentration and one temperature) was analyzed like this (with no restrictions applied), giving two kinetic constants ($k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$) and a spectrum of the intermediate (C); cf. Supporting Information. Typically rate constants obtained from four runs under identical conditions were averaged. The fact that almost identical spectra of the intermediate (C) were obtained under different conditions supports the applied model of two consecutive reaction steps.

G. DFT Calculations. DFT calculations have been made for the completion of the calculation in the earlier article, employing the same methodology (functional and basis set) as described in this article.²⁹ To avoid abstracting a phosphor-bonded proton DFT calculations were performed for the solvent-coordinated and protonated derivatives of $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})((\text{CH}_3)_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}(\text{CH}_3)_2)]$ (B_{dmpc}) instead of the model complex $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{PH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{PH}_2)_2]$ (B) using B3LYP with the LANL2DZ basis set.^{34–38} All computational procedures were used as implemented in the Gaussian 03 package.³⁹

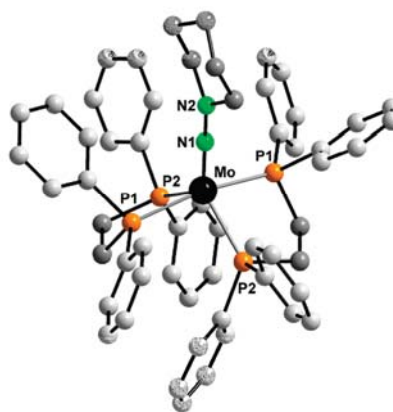


Figure 1. Crystal Structure of B^{Mo} .

III. Structural and Spectroscopic Investigation of A^{Mo} and B^{Mo}

A. X-ray Structure Analysis of B^{Mo} . The structure of the molybdenum dialkylhydrazido complex B^{Mo} is shown in Figure 1; the most important bond lengths and angles are collected in Table 2, center column. As expected, the structure is very similar to that of the W analogue B^{W} whose structure has been presented before.²⁸ In the W complex the metal atom is coordinated by four P atoms of two dppe ligands and N_α (N(1)) of the hydrazido ligand in a distorted trigonal-bipyramidal geometry with P(1) and P(4) in axial and P(2), P(3), and N(1) in equatorial positions (cf. Table 2). The Mo analogue B^{Mo} exhibits the same coordination geometry with P(1) and P(1A) in axial and P(2), P(2A) and N(1) in equatorial positions (cf. Figure 1). The axial P(1A)–Mo–P(1) angle is 167° and larger than the corresponding P(1)–W–P(4) angle in the tungsten complex (157°) whereas the equatorial P(2A)–Mo–P(2) angle in B^{Mo} is 105° and thus smaller than in B^{W} (108°). The metal–N–N bond in B^{W} is slightly bent (178°), in agreement with the calculation (left column of Table 2). The metal–N–N moiety of B^{Mo} , in contrast, is located on a 2-fold axis and disordered

- (34) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- (35) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J. In *Modern Theoretical Chemistry*, 3rd ed.; Schaefer, H. F., Ed.; Plenum: New York, 1976.
- (36) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283.
- (37) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- (38) Wadt, W. R.; Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 284–298.
- (39) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2003.

Table 2. Important Bond Distances [Å] and Angles [deg] of $\tilde{\mathbf{B}}^{\text{Mo}}$, \mathbf{B}^{Mo} , and \mathbf{B}^{W}

| bond lengths [Å] and angles [deg] | $\tilde{\mathbf{B}}^{\text{Mo}}$ geometry optimization ²⁸ | \mathbf{B}^{Mo} X-ray structure | \mathbf{B}^{W} X-ray structure ²⁸ | bond lengths [Å] and angles [deg] |
|---|---|---|--|---|
| $\Delta(\text{NN})$ | 1.34 | 1.324(3) | 1.388(7) | $\Delta(\text{NN})$ |
| $\Delta(\text{MoN})$ | 1.82 | 1.806(2) | 1.781(5) | $\Delta(\text{WN})$ |
| $\Delta(\text{MoP}(1))$ | 2.51 | 2.446(5) | 2.4682(2) | $\Delta(\text{WP}(4))$ |
| $\Delta(\text{MoP}(1\text{A}))$ | 2.51 | 2.446(5) | 2.4346(2) | $\Delta(\text{WP}(1))$ |
| $\Delta(\text{MoP}(2))$ | 2.50 | 2.406(5) | 2.4195(2) | $\Delta(\text{WP}(3))$ |
| $\Delta(\text{MoP}(2\text{A}))$ | 2.49 | 2.406(5) | 2.3961(2) | $\Delta(\text{WP}(2))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{N}(2)\text{Mo})$ | 178.7 | 180.0(Å) | 177.9(5) | $\alpha(\text{N}(2)\text{N}(1)\text{W})$ |
| $\alpha(\text{P}(2\text{A})\text{MoP}(1))$ | 91.24 | 92.67(2) | 89.7(1) | $\alpha(\text{P}(2)\text{WP}(4))$ |
| $\alpha(\text{P}(2)\text{MoP}(1\text{A}))$ | 89.29 | 92.67(2) | 87.9(1) | $\alpha(\text{P}(3)\text{WP}(1))$ |
| $\alpha(\text{P}(2\text{A})\text{MoP}(1\text{A}))$ | 79.8 | 79.43(2) | 77.8(1) | $\alpha(\text{P}(2)\text{WP}(1))$ |
| $\alpha(\text{P}(2)\text{MoP}(1))$ | 79.8 | 79.43(2) | 77.6(1) | $\alpha(\text{P}(3)\text{WP}(4))$ |
| $\alpha(\text{P}(1\text{A})\text{MoP}(1))$ | 163.5 | 167.1(1) | 157.1(1) | $\alpha(\text{P}(1)\text{WP}(4))$ |
| $\alpha(\text{P}(2\text{A})\text{MoP}(2))$ | 105.4 | 105.2(1) | 107.7(1) | $\alpha(\text{P}(2)\text{WP}(3))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{MoP}(1\text{A}))$ | 99.54 | 96.47(1) | 99.3(2) | $\alpha(\text{N}(2)\text{WP}(1))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{MoP}(1))$ | 96.89 | 96.47(1) | 103.6(2) | $\alpha(\text{N}(2)\text{WP}(4))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{MoP}(2\text{A}))$ | 127.0 | 127.38(1) | 126.3(2) | $\alpha(\text{N}(2)\text{WP}(2))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{MoP}(2))$ | 127.6 | 127.38(1) | 125.9(2) | $\alpha(\text{N}(2)\text{WP}(3))$ |
| $\alpha(\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(1)\text{C}(5))$ pyramidal angle averaged over all angles of all conformers | 118.1 | 118.0(Å) | 112.2(Å) | $\alpha(\text{N}(2)\text{N}(1)\text{C}(91)\text{C}(95))$ pyramidal angle averaged over all angles of all conformers |

in two orientations; the Mo–N–N angle thus is determined to 180°.

The structure of \mathbf{B}^{Mo} is well reproduced by the DFT calculations performed on model $\tilde{\mathbf{B}}$;²⁸ as a matter of fact almost all bond angles of $\tilde{\mathbf{B}}$ listed in Table 2 show a better agreement with those of \mathbf{B}^{Mo} than \mathbf{B}^{W} . Whereas the metal–P distances are about equal in both complexes, the tungsten complex exhibits a longer N–N bond (1.39 Å) than its molybdenum counterpart (1.32 Å). The metal–N bond length, in turn, is shorter in the W (1.78 Å) than in the Mo complex (1.81 Å), reflecting a stronger metal–ligand interaction in the W as compared to the Mo complex. The more pronounced single-bond character of the N–N bond in \mathbf{B}^{W} is also borne out by the larger pyramidalization of N_β (sp^3 character) as compared to \mathbf{B}^{Mo} . The N–N interaction in \mathbf{B}^{Mo} , in contrast, is closer to a double bond, as evident from the larger sp^2 -character of N_β . The higher propensity of \mathbf{B}^{W} toward N–N cleavage in comparison to \mathbf{B}^{Mo} thus is clearly explained by characteristic structural differences between these two five-coordinate, divalent dialkylhydrazido complexes, leading to a higher activated N–N unit in \mathbf{B}^{W} as compared to \mathbf{B}^{Mo} .

B. NMR-Spectroscopic Analysis of \mathbf{A}^{Mo} . The Mo(II) dialkylhydrazido complex \mathbf{B}^{Mo} has been characterized by NMR spectroscopy earlier, demonstrating that it retains its trigonal-bipyramidal in solution. ^1H NMR data of \mathbf{A}^{Mo} have been presented by Chatt et al. with the assignment of some broad signals to the alkyl protons of the piperidine ring.³⁰ We found signals for the aliphatic protons at $\delta = 1.62$ ppm (m, 4H, NCH_2^-) and 0.81–0.73 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$) (cf. Supporting Information, Figure S1); the aromatic protons cause a signal in the region of 7.54 to 7.06 ppm (40 H). The ^1H - ^1H -COSY45 spectrum (Supporting Information, Figure S2) confirms these assignments, showing the coupling of the four α -C protons (NCH_2^-) of the piperidine ring with the four β -C protons ($\text{NCH}_2\text{CH}_2^-$) and the two γ -C protons ($\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2^-$). Furthermore a 3J -coupling of the two *ortho*-phenyl-proton signals (7.53 ppm and 7.24 ppm) with the $-\text{PCH}_2^-$ -protons can be recognized.

C. Vibrational Spectroscopic Analysis of \mathbf{A}^{Mo} . The infrared spectrum of $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (\mathbf{A}^{Mo}) is very similar to that of $[\text{WBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (\mathbf{A}^{W}) which has been determined and interpreted in detail previously (Figure 2a).²⁸ A comparison of the MIR spectrum of \mathbf{A}^{Mo} with that of the Mo(II) complex $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$ is shown in Figure 2b. It is clearly seen that the characteristic vibrations of the dialkylhydrazido(2-) moiety are absent in the spectrum of $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$, supporting our earlier assignments. The frequencies of these modes are collected in Table 3. The composition of the modes listed in Table 4 is taken from the vibrational study of \mathbf{A}^{W} for which a normal coordinate analysis (NCA) has been performed (vide supra).²⁸ To this end the ^{15}N isotopomer of \mathbf{A}^{W} had been investigated as well.

The similarity of the vibrational frequencies indicates that the force field derived for \mathbf{A}^{W} can be applied to \mathbf{A}^{Mo} as well. Because of strong coupling of the N–N stretch with H–C–H bending motions of the piperidine ring $\nu(\text{NN})$ is split into three modes, corresponding to bands I, IV, and V (Figure 2). For \mathbf{A}^{W} the main component I has been found to be a combination of $\nu(\text{NN})$ (46%) with ν_{12} of the piperidine ring ($\nu(\text{NN})^1$). NCA did not reproduce the splitting of this mode into band Ia and band Ib but led to a value of 1416 cm^{-1} for $^{14}\text{N}-\mathbf{A}^{\text{W}}$ with an isotopic shift of -27 cm^{-1} , in good agreement with the combined shifts observed for band Ia and band Ib. The spectrum of \mathbf{A}^{Mo} neither shows any splitting but only exhibits a shoulder at 1412 cm^{-1} . The second component of the N–N stretch is a combination of the HCH twisting mode ν_{25} with $\nu(\text{NN})^2$ (band IV) which was observed at 1236 cm^{-1} for $^{14}\text{N}-\mathbf{A}^{\text{W}}$; this band can be found at 1234 cm^{-1} in the spectrum of \mathbf{A}^{Mo} . Band V ($\nu(\text{NN})^3$) has been observed at 1125 cm^{-1} with an isotope shift of about -5 cm^{-1} for \mathbf{A}^{W} and has been attributed to ν_{28} admixed with 6% $\nu(\text{NN})$ and 4% $\nu(\text{WN})$; it is at about the same position in \mathbf{A}^{Mo} . The H–C–H-bending vibration ν_{21} was found to be comparable to its position in free piperidine (1351 cm^{-1}) and observed at 1353 cm^{-1} in \mathbf{A}^{W} (band II), where it is also

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

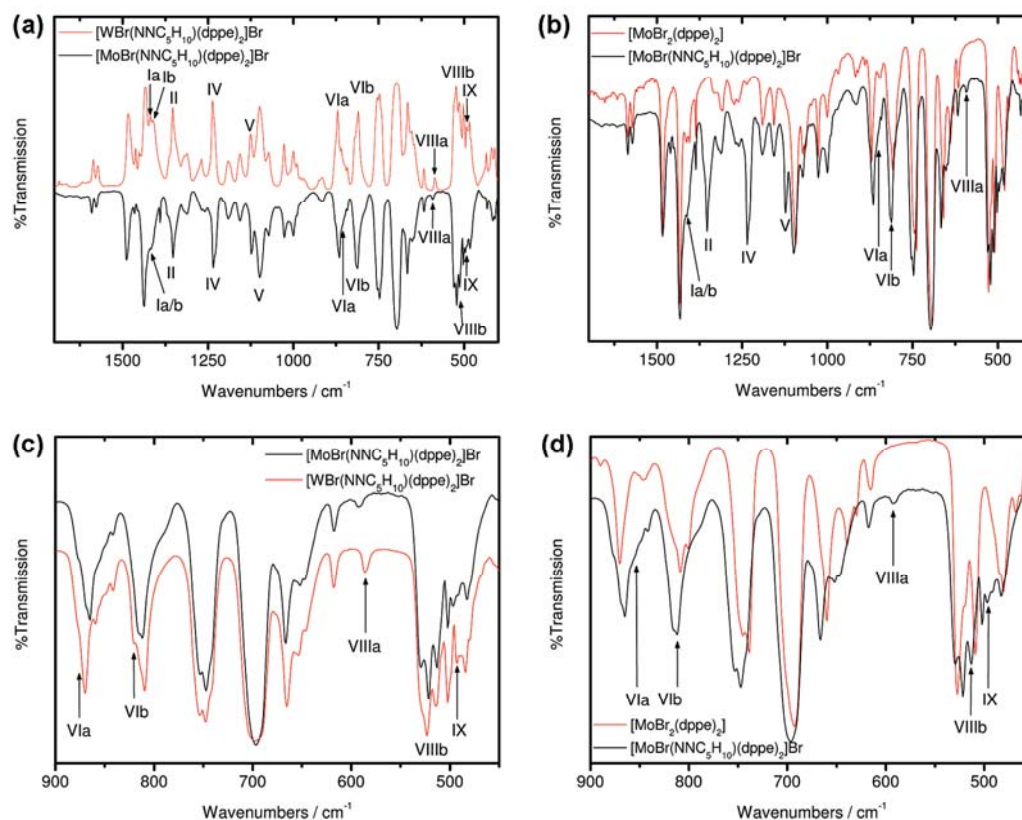


Figure 2. (a) Comparison of the Infrared spectra of A^{Mo} (transmission, black line) and A^{W} (absorption, red line).²⁸ (b) Comparison of the IR spectra of $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$ (red line) and A^{Mo} (black line). (c) Detail of the IR spectra of A^{W} (red line) and A^{Mo} (black line). (d) Detail of the IR spectra of $[\text{MoBr}_2(\text{dppe})_2]$ (red line) and A^{Mo} (black line). All spectra were recorded at a temperature of 10 K.

Table 3. Vibrational Frequencies of the Dialkylhydrazido Ligand-Metal Unit Observed in the IR and Raman Spectra of $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (A^{Mo}) and $[\text{WBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ (A^{W}) ($T = 10$ K) in Comparison with the Frequencies Calculated by DFT and Normal Coordinate Analysis²⁸

| assignment | observed frequencies in cm^{-1} | | | | | |
|------------|--|-------|--|-----------|-------------------|-----------------------|
| | $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ | | $[\text{WBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}^{28}$ | | DFT ²⁸ | QCB-NCA ²⁸ |
| | IR | Raman | IR | Raman | | |
| Ia/b | 1412 | 1421 | 1420/1411 | 1418/1408 | 1481/1388 | 1389 |
| II | 1353 | 1352 | 1353 | | 1377 | 1356 |
| III | | | | | 1271 | 1276 |
| IV | 1234 | 1237 | 1236 | 1237 | 1260 | 1228 |
| V | 1123 | 1122 | 1125 | 1126 | 1163 | 1132 |
| VIa | 855 | 862 | 874 | 870 | 879 | 860 |
| VIb | 812 | 815 | 820 | 821 | 817 | 799 |
| VIIIa | 592 | | 585 | | 594 | 573 |
| VIIIb | 513 | | 525 | | 506 | 506 |
| IX | 497 | 499 | 494 | | 492 | 481 |

found in A^{Mo} .²⁸ The N–C stretching mode (band III), finally, is not visible for A^{Mo} , as in the spectrum of $^{14}\text{N}-A^{\text{W}}$.

In the region from 800–900 cm^{-1} the piperidine ring vibrations ν_{35} and ν_{38} are located which mix with the metal–N stretching vibration. For A^{W} , bands VIa and VIb were observed at 874 and 820 cm^{-1} and assigned to ν_{35} and ν_{38} , admixed with 55% and 15% $\nu(\text{WN})$, respectively. The bending vibrations of the linear M–N–N unit split into two orthogonal components, δ^{ip} and δ^{oop} (bands VIIIa and VIIIb). The feature in the spectrum of $^{14}\text{N}-A^{\text{W}}$ at 585 cm^{-1} that shifts to 572 cm^{-1} in the spectrum of $^{15}\text{N}-A^{\text{W}}$ has been assigned to $\delta^{\text{ip}}(\text{WNN})$; the corresponding out-of-plane component was

Table 4. Assigned Vibrations of the Dialkylhydrazido Ligand-Metal Unit of A^{Mo}

| band no. | main character |
|----------|--|
| Ia | $\nu(\text{NN}) + \nu_{12}: \nu(\text{NN})^1$ |
| II | $\nu_{21} + \nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})$ |
| III | $\nu_{24} + \nu(\text{NN}) + \nu(\text{CN})_{\text{as}}$ |
| IV | $\nu_{25} + \nu(\text{NN}): \nu(\text{NN})^2$ |
| V | $\nu_{28} + \nu(\text{NN}): \nu(\text{NN})^3$ |
| VIa | $\nu_{35} + \nu(\text{MoN})$ |
| VIb | $\nu_{38} + \nu(\text{MoN})$ |
| VIIIa | $\delta^{\text{ip}}(\text{MoNN})$ |
| VIIIb | $\delta^{\text{oop}}(\text{MNN})$ |
| IX | $\nu_{40} + \nu(\text{MoN})$ |

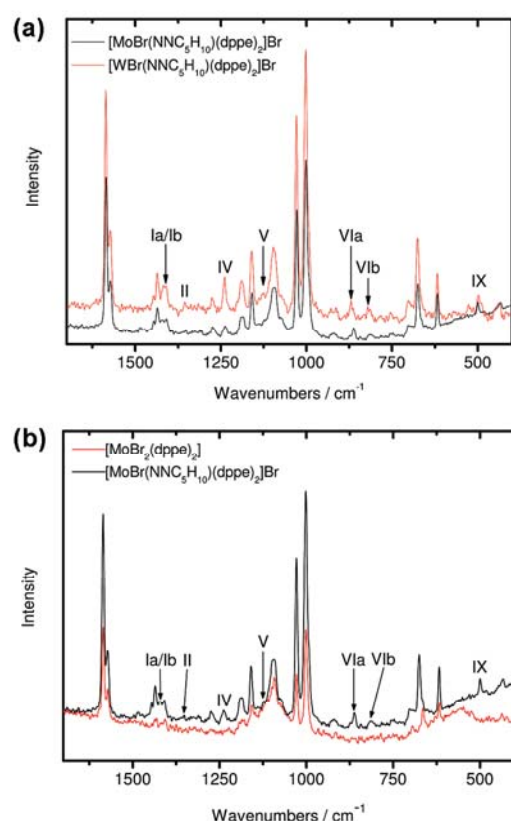


Figure 3. (a) Comparison of the Raman spectra of A^{Mo} (black line) and A^W (red line).²⁸ (b) Comparison of the Raman spectra of $MoBr_2(dppe)_2$ (red line) and A^{Mo} (black line).

determined by NCA to be 521 cm^{-1} . A combination of ν_{40} with $\nu(WN)$ (2%) (band IX), finally, was observed at 492 cm^{-1} , exhibiting an isotope shift of -2 cm^{-1} .

For A^{Mo} the piperidine and metal–nitrogen–vibrations VIa, VIb, VIIa, VIIb, and IX can be identified from a comparison between the IR spectra of A^{Mo} with those of A^W (Figure 2c) and $[MoBr_2(dppe)_2]$ (Figure 2d), respectively (cf. Table 3). Importantly, the metal–N stretching and metal–N–N bending vibrations are slightly shifted to lower frequencies as compared to A^W . A comparison of the Raman spectra of A^{Mo} and A^W is given in Figure 3a, and Figure 3b shows the Raman spectra of $[MoBr_2(dppe)_2]$ and A^{Mo} . From these Figures the vibrations involving N–N and metal–N motion can clearly be identified; that is, Ia, Ib, II, IV, V, VIa, VIb, IX. The deformation vibration II has so little intensity in A^{Mo} that it is hardly seen. More intense are the MoN-bands VIa, VIb, and IX, as well as band IV which has NN stretching character (vide supra). Band III that appeared in the IR spectrum of ^{15}N -labeled A^W can neither be found in the IR nor in the Raman spectrum of A^{Mo} , in analogy to the tungsten system.

D. Vibrational Spectroscopic Analysis of B^{Mo} . A comparison of the MIR spectrum of $[Mo(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ (B^{Mo}) with that of $[W(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ (B^W) is presented in Figure 4. Again the spectra are found to be very similar.

Dreher et al.

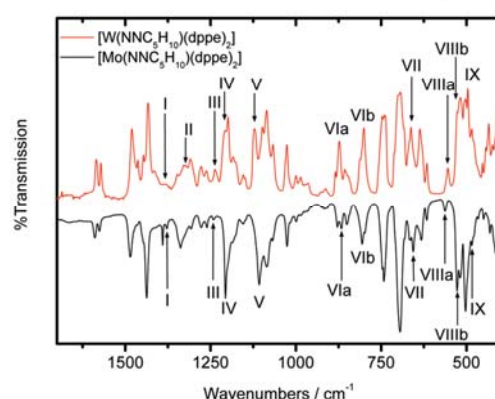


Figure 4. Comparison of the Infrared spectra of B^{Mo} (transmission, black line) and B^W (absorption, red line). The spectra were recorded at a temperature of 10 K .²⁸

Table 5. Comparison of the Observed and Calculated Vibrations in the IR and Raman Spectra of $[Mo(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ (B^{Mo}) and $[W(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ (B^W).^a

| assignment | observed frequencies in cm^{-1} | | | | | |
|------------|--|-------|--|-------|---|------|
| | $[Mo(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ | | $[W(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ ²⁸ | | DFT ²⁸ QCB-NCA ²⁸ | |
| | IR | Raman | IR | Raman | | |
| I | 1378 | | 1382 | | 1391 | 1379 |
| II | | | 1329 | | 1372 | 1329 |
| III | 1242 | 1269 | 1237 | 1236 | 1270 | 1242 |
| IV | 1206 | 1204 | 1208 | 1203 | 1243 | 1214 |
| V | 1107 | 1107 | 1121 | 1123 | 1153 | 1125 |
| VIa | 866 | 873 | 873 | | 876 | 865 |
| VIb | 805 | 805 | 813 | 813 | 812 | 804 |
| VII | 657 | | 663 | | 644 | 635 |
| VIIIa | 563 | 560 | 554 | 554 | 576 | 557 |
| VIIIb | 527 | | 526 | | 500 | 527 |
| IX | 484 | 491 | 496 | | 495 | 483 |

^a For the Raman of B^{Mo} an excitation wavelength of 488 nm was used, for the Raman spectrum of B^W radiation with a wavelength of 1064 nm .²⁸

Table 6. Assigned Vibrations of the Dialkylhydrazido Ligand–Metal Unit of B^{Mo}

| band no. | main character |
|----------|-------------------------------------|
| I | $\nu(NN) + \nu_{12}: \nu(NN)^1$ |
| II | ν_{21} |
| III | $\nu_{24} + \nu(NN) + \nu(CN)_{as}$ |
| IV | $\nu(NN) + \nu_{25}: \nu(NN)^2$ |
| V | $\nu(NN) + \nu_{28}: \nu(NN)^3$ |
| VIa | $\nu_{35} + \nu(MoN)$ |
| VIb | $\nu_{38} + \nu(MoN)$ |
| VII | $\nu_{39} + \nu(MoN)$ |
| VIIIa | $\delta^{ip}(MoNN)$ |
| VIIIb | $\delta^{oop}(MoNN)$ |
| IX | $\nu_{40} + \nu(MoN)$ |

The observed vibrational frequencies of B^{Mo} and B^W , as well as the calculated frequencies, are collected in Table 5; the composition and designation of the vibrational modes according to the normal coordinate analysis of B^W are listed in Table 6. Importantly, band II is not visible in the spectrum of B^{Mo} ; only a little shoulder can be observed at 1325 cm^{-1} . All other bands of the dialkylhydrazido ligand of B^{Mo} can be identified, albeit with different intensities as compared to B^W . The NN vibrations of B^{Mo} (bands I, IV, V) seem to be more intense than in B^W , whereas the bands of the metal–nitrogen stretch (VI, VII, IX) show lower intensities. As for A^{Mo} and A^W , spectral comparison of B^{Mo} and B^W reveals a minimal shift of most metal–nitrogen bands to

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

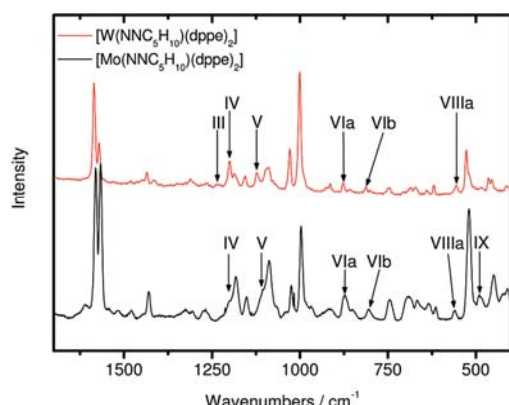


Figure 5. Comparison of the Raman spectra of \mathbf{B}^{Mo} (black line, excitation wavelength of 488 nm) and \mathbf{B}^{W} (red line, excitation wavelength of 1064 nm).²⁸

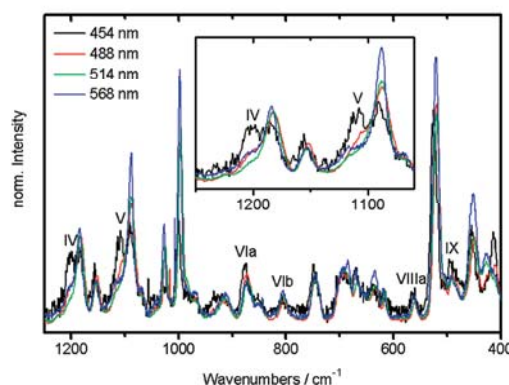


Figure 6. Normalized Raman spectra of \mathbf{B}^{Mo} with different excitation wavelength. Normalization was made to vibrational bands of the dppe ligand. Those relative intensity is unchanged by variation of the excitation wavelength.

lower wavelengths (cf. Table 5). The only bands exhibiting a shift to *higher* frequencies are band III, which in \mathbf{B}^{Mo} is at 5 cm^{-1} higher frequency than in the \mathbf{B}^{W} , and band VIIa ($\delta^{\text{ip}}(\text{MNN})$), which is at 7 cm^{-1} higher frequency. The same shift ($+6\text{ cm}^{-1}$) with respect to the tungsten counterpart has also been observed in \mathbf{A}^{Mo} for this vibration.

We also recorded resonance Raman spectra of \mathbf{B}^{Mo} . One of these spectra obtained with an excitation wavelength 488 nm is compared with the FT-Raman spectrum of \mathbf{B}^{W} in Figure 5 (for \mathbf{B}^{Mo} an FT-Raman spectrum could not be recorded due to the decomposition of the sample). In Figure 6 the resonance Raman spectra recorded with excitation wavelengths of 454, 488, 514, and 568 nm are collected with normalized intensities. Again the characteristic vibrations of the metal-dialkylhydrazido moiety are visible. Bands IV and V have quite strong intensities in the IR spectrum, but the corresponding peaks are only visible as shoulders in the Raman spectrum in Figure 5. However, they become much more intense at an excitation wavelength of 454 nm. Figure 6 shows that these peaks in fact exhibit the strongest intensity increase of all peaks below 1220 cm^{-1} upon lowering the excitation wavelength from 568 to 454 nm. This suggests

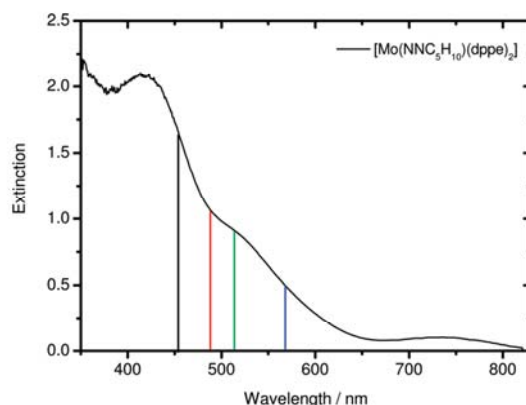


Figure 7. UV/vis spectrum of \mathbf{B}^{Mo} and excitation wavelength of the Resonance Raman spectra. Black line, 454 nm; red line, 488 nm; green line, 514 nm; blue line, 568 nm.

that they are resonance enhanced with respect to an optical absorption band in the UV or near-UV.

Figure 7 shows the UV/vis spectrum of \mathbf{B}^{Mo} along with the different excitation wavelengths of the resonance Raman measurements. The spectrum exhibits an absorption band at 418 nm and a shoulder at $\sim 520\text{ nm}$. Because of the presence of dppe ligands which cause absorption bands in this region of the UV/vis spectrum, these absorption features are difficult to assign. However, the sharp intensity increase of the NN-vibrational bands IV and V if an excitation wavelength is used in the region of the 418 nm band suggests that this optical absorption feature is related to the dialkylhydrazido ligand. On the basis of the MO scheme developed in the previous publication,²⁸ a probable assignment for this absorption band is a transition from a metal–ligand π bonding combination to the corresponding antibonding combination.

IV. N–N Cleavage of \mathbf{B}^{Mo} : Determination of Activation Parameters

A. DFT Calculations on the N–N Cleavage Process: Theoretical Results. Before presenting the experimental data and their interpretation it is useful to explore the energetics of several possible N–N cleavage pathways of compound \mathbf{B} using DFT. From the calculations and geometry optimizations presented in the earlier study the following results were obtained:²⁹

(1) The N_{β} -protonated, solvent-free intermediate \mathbf{BH}^{+} spontaneously cleaves the N–N bond. A relaxed potential energy scan (rPES) was performed for this reaction, showing a barrierless profile along the N–N coordinate between the dialkylhydrazidum complex and the separated products (nitrido complex and piperidine).

(2) The N_{α} -protonated, solvent-free intermediate (\mathbf{BH}^{+}_{α}), in contrast, is inert toward N–N cleavage. For this reason N_{α} protonation was discounted as an unproductive side path in the overall reaction scheme (the same holds for the metal-protonated species).

(3) Solvent coordination to the N_{β} -protonated intermediate \mathbf{BH}^{+} is quite exergonic (-17 kcal/mol), but requires an activation energy of 16 kcal/mol .

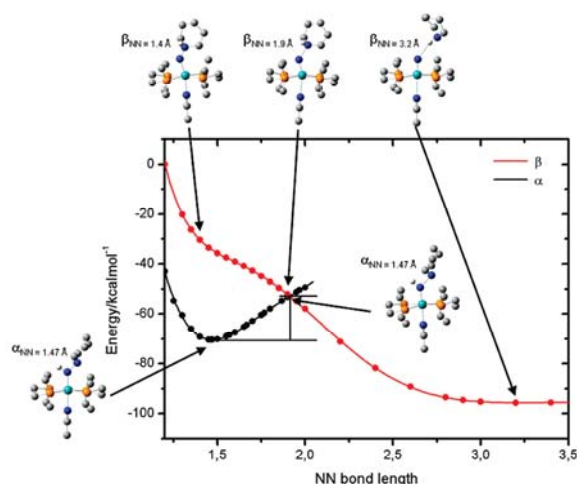


Figure 8. Energies of the α -protonated (black) and the β -protonated (red) model complex \mathbf{B}_{dmpc} calculated from DFT as a function of the NN-bond length. The complexes are presented without alkyl-Hs.

(4) The N_{β} -protonated, solvent-coordinated intermediate MeCN-BH^+ spontaneously decays into the nitrido complex $\text{MeCN-Mo}\equiv\text{N}$ and piperidine, cleaving the N–N bond. However no rPES was performed for this reaction.

(5) The doubly (at N_{α} and N_{β}) protonated, solvent coordinated intermediate MeCN-BH_2^{2+} also spontaneously cleaves the N–N bond, generating the imido complex $\text{MeCN-Mo}\equiv\text{NH}$ and piperidine. For this reaction a rPES was performed, again showing a barrierless profile between the doubly protonated dialkylhydrazido complex and the products (imido complex + piperidine).²⁹

These results can be summarized in such a way that a N_{β} -protonated intermediate *always* cleaves the N–N bond, with and without a second proton at N_{α} and in the presence and the absence of a coordinated solvent molecule. In contrast, when the complex is *only* protonated at N_{α} , it appears to be inert toward N–N cleavage. To check whether this also holds for the solvent-coordinated, N_{α} protonated complex (which was not treated by DFT in the earlier study) this intermediate was geometry optimized in the present study. To assess the stability of this intermediate toward N–N cleavage a rPES along the N–N coordinate was performed. As a matter of fact, an energy minimum at ~ 1.5 Å and a monotonic energy increase at larger N–N bond distances is found (Figure 8). In the same figure the rPES for N–N cleavage of the N_{β} -protonated, solvent coordinated intermediate is shown. As expected, the energy profile for N_{β} protonation exhibits a monotonic decrease, corresponding to a barrierless N–N cleavage process. For small N–N distances, however, the N_{β} surface is at higher energy than the N_{α} surface, indicating that under these circumstances N_{α} -protonation is *energetically favored with respect to N_{β} -protonation*.

It thus may be possible that, *even if primary protonation occurs at N_{β}* , the proton after solvent coordination and bending shifts to N_{α} . In this configuration N–N cleavage is hindered. Only after elongation of the N–N bond up to the crossing point of the two surfaces can the proton be transferred back from N_{α} to N_{β} , allowing N–N cleavage to

Dreher et al.

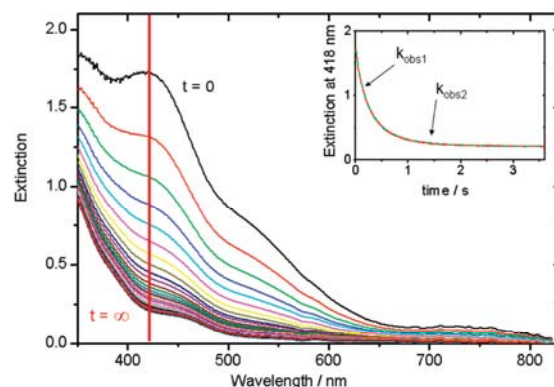


Figure 9. Time evolution of the UV/vis-spectra during the reaction of \mathbf{B}^{Mo} ($c = 0.25 \text{ mmol L}^{-1}$) with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ ($c = 20 \text{ mmol L}^{-1}$) in acetonitrile at $T = 15$ °C. Six hundred spectra were recorded over a time period of $t = 3.6$ s. Each twelfth is shown. Inset: Time evolution of the extinction at 418 nm.

Table 7. Experimental Concentration-Dependent Rate Constants for the Two Observed Reaction Steps ($T = 15$ °C) in Comparison with the Rate Constants Found by Henderson et al.²⁷

| $[\text{HNEt}_3^+]/(\text{mmol/L})$ | $k_{\text{obs}(1)}$ | $k_{\text{obs}(2)}$ | $k_{\text{Henderson}}^{27}$ |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1 | 3.2 ± 0.1 | 0.67 ± 0.05 | 15 |
| 5 | 4.0 ± 0.2 | 0.90 ± 0.07 | ~ 40 |
| 10 | 4.6 ± 0.2 | 1.32 ± 0.07 | ~ 50 |
| 20 | 6.1 ± 0.3 | 1.9 ± 0.1 | 58 |

proceed. The 1,2-proton backshift thus effectively constitutes an activation barrier to the N–N cleavage reaction. This theoretically derived picture will become important when discussing the origin of the temperature-dependent N–N cleavage characteristics in the regime of low acid concentrations (see below).

B. Dependence of the N–N Cleavage Reaction on the Acid Concentration. Stopped-flow-measurements were performed; the reaction course was monitored with UV/vis spectroscopy to study the reaction of \mathbf{B}^{Mo} with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ in acetonitrile. First the dependence of this reaction of the acid concentration was investigated at a constant temperature. Afterward measurements of the temperature dependence of the N–N cleavage reaction were performed. Figure 9 shows the evolution of the UV/vis spectra during the reaction of \mathbf{B}^{Mo} with $\text{HNEt}_3\text{BPh}_4$ ($c = 20 \text{ mmol L}^{-1}$) in acetonitrile at 15 °C. In the observed time period of 3.6 s 600 spectra were recorded, only a subset of these is shown in Figure 9.

The stopped-flow-measurements show the initial UV/vis spectrum of the complex and a fast decay of the optical band at 418 nm which almost completely disappears within 3 s. So we are able to monitor the reaction from the spectrum of the reactant until it is completed. The time evolution of the absorbance at 418 nm cannot be described by a mono-exponential behavior but can only be fitted to a bi-exponential behavior, indicating two consecutive reaction steps with observed rate constants $k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$. The first reaction is faster (about 3 times) than the second one. Interestingly, for all acid concentrations much smaller

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

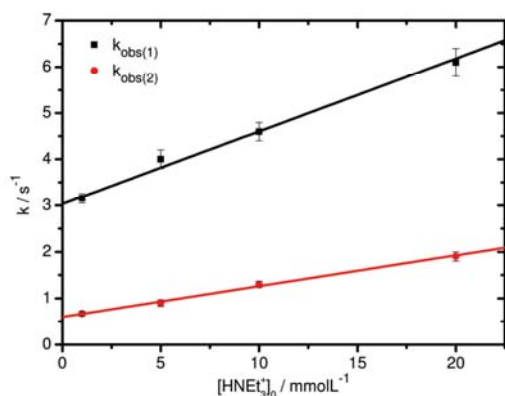


Figure 10. Rate constants for the first (k_1) and the second (k_2) reaction steps for the reaction of \mathbf{B}^{Mo} with different acid concentrations. $T = 15\text{ }^\circ\text{C}$.

rate constants are found (up to 1 order of magnitude) than determined for the single rate constant k_{obs} determined by Henderson et al. (Table 7).²⁷

A plot of $k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$ against the acid concentration indicates linear dependences with slopes k_{1s} and k_{2s} and intercepts k_{1i} and k_{2i} shown in Figure 10:

$$k_{\text{obs}(1)} = k_{1i} + k_{1s} \cdot [\text{HNEt}_3^+]_0$$

$$k_{\text{obs}(2)} = k_{2i} + k_{2s} \cdot [\text{HNEt}_3^+]_0$$

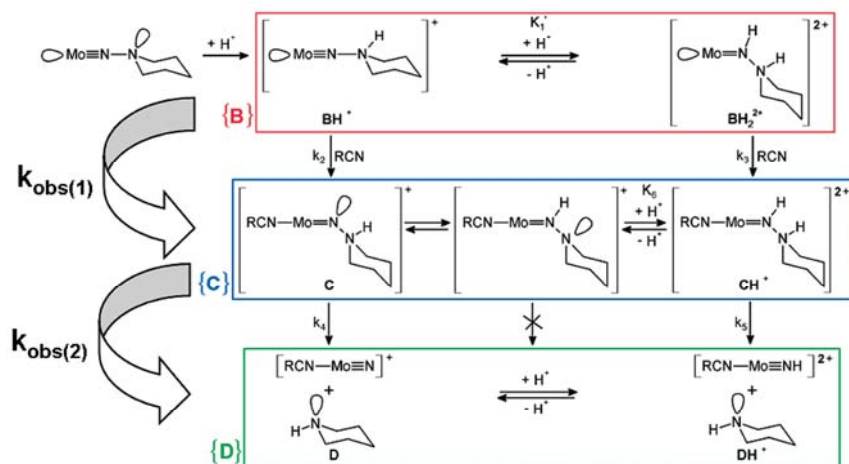
From a linear regression fit the following values are determined at $15\text{ }^\circ\text{C}$:

$$k_{1i} = 3.03 \pm 0.07\text{ s}^{-1}, \quad k_{1s} = 158 \pm 11\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1},$$

$$k_{2i} = 0.60 \pm 0.03\text{ s}^{-1}, \quad k_{2s} = 65 \pm 3\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$$

The large intercept for both reaction steps is in agreement with a considerable part of the reaction being independent of the acid concentration because the reactive species is already in the protonated form. So we can derive an acid-independent rate constant k_i which is represented by the intercept and an acid-dependent rate constant k_s which is taken from the slope of the plots in Figure 10.

Scheme 2



On the basis of the reactions shown in Scheme 2, these findings can be interpreted in the following way: again it is assumed that the first protonation step is very rapid; that is, is complete within the dead time of the stopped-flow apparatus.⁴⁰ Subsequently the solvent attacks; this would correspond to the rate constant $k_{\text{obs}(1)}$. The second rate constant, $k_{\text{obs}(2)}$, then corresponds to the actual N–N-cleavage step. These results would indicate that we are able to monitor *both* the coordination of the solvent *and* the cleavage of the N–N bond, in analogy to the W system and in contrast to the results obtained by Henderson et al. on \mathbf{B}^{Mo} , where only the last step was observed. In agreement with Henderson et al., on the other hand, the last process would have an acid-dependent and an acid-independent component, as represented by k_4 and k_5 in Scheme 1.

C. Derivation of Rate Equations. The above relations for $k_{\text{obs}(1)}$ and $k_{\text{obs}(2)}$ can straightforwardly be reproduced if we assume a clean two-step reaction proceeding as



$\{\mathbf{B}\}$, $\{\mathbf{C}\}$, and $\{\mathbf{D}\}$ are cumulative designations for the five-coordinate hydrazido complex \mathbf{B} , the solvent-coordinated intermediate \mathbf{C} ($= \text{MeCN}\cdot\text{BH}^+$) and the nitrido complex \mathbf{D} ($= \text{MeCN}\cdot\text{Mo}\equiv\text{N}$), as well as their respective protonated forms (BH^+ , BH_2^{2+} , CH^+ , DH^+). We assume that the protonations are rapid with respect to the other elementary reactions and do not alter the optical properties of \mathbf{B} , \mathbf{C} , and \mathbf{D} ; that is, \mathbf{B} , BH^+ , and BH_2^{2+} are assumed to have the same absorption spectra.⁴¹ The same holds for \mathbf{C} and CH^+ , as well as for \mathbf{D} and DH^+ : in all \mathbf{C} intermediates, the hybridizations of N_α and N_β stay the same; for this reason the spectra probably are very similar, in agreement with the fact that only one “C” spectrum is observed at all acid concentrations (cf. Experimental Procedures). The spectra of the products “D” (nitrido and imido complex), finally, should also exhibit little difference (the $n \rightarrow \pi^*$ transition changes somewhat in energy, but its intensity is low.) $k_{\text{obs}(1)}$ thus would describe the cumulative conversion from $\{\mathbf{B}\}$ to $\{\mathbf{C}\}$ (i.e., solvent

coordination) and $k_{\text{obs}(2)}$ the cumulative conversion of {C} to {D} (i.e., N–N cleavage).

For the conversion {B} \rightarrow {C} we again refer to Scheme 2. Taking into account the two reaction channels leading from {B} via k_2 and k_3 to {C}, the time dependence of the total concentration of C, $[C]_{\text{tot}} = [C] + [\text{CH}^+]$, is given by

$$\frac{d[C]_{\text{tot}}}{dt} = k_2[\text{RCN}][\text{BH}^+] + k_3[\text{RCN}][\text{BH}_2^{2+}]$$

where RCN denotes the solvent (acetonitrile or propionitrile).

The equilibrium between the mono- and the diprotonated form of compound B is described by

$$K'_1 = \frac{[\text{BH}_2^{2+}][\text{NEt}_3]}{[\text{BH}^+][\text{HNEt}_3^+]}$$

With $k_2[\text{RCN}] = k'_2$ and $k_3[\text{RCN}] = k'_3$ we have

$$\frac{d[C]_{\text{tot}}}{dt} = \left(k'_2 + k'_3 K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \right) [\text{BH}^+]$$

which is transformed with

$$[B]_{\text{tot}} = [\text{BH}^+] + [\text{BH}_2^{2+}] = [\text{BH}^+] \left(1 + K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \right)$$

into

$$\begin{aligned} \frac{d[C]_{\text{tot}}}{dt} &= \left(k'_2 + k'_3 K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \right) \frac{[B]_{\text{tot}}}{1 + K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]}} \\ &= \left(\frac{k'_2}{1 + K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]}} + \frac{k'_3 K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]}}{1 + K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]}} \right) [B]_{\text{tot}} = -\frac{d[B]_{\text{tot}}}{dt} \end{aligned}$$

We consider the case

$$K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} = \frac{[\text{BH}_2^{2+}]}{[\text{BH}^+]} \ll 1$$

From the initial, complete protonation step and the fact that the secondary protonation equilibrium constant is small, we can further set

$$\frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \cong \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0 - [B]_0}{[B]_0} \cong \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0}{[B]_0}$$

with $[\text{HNEt}_3^+]_0$ representing the initial acid concentration and $[B]_0$ the initial complex concentration (compound B). The decay of the reactant B in the first phase of the reaction thus is determined by

$$\begin{aligned} -\frac{d[B]_{\text{tot}}}{dt} &\cong \left(k'_2 + k'_3 K'_1 \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0}{[B]_0} \right) [B]_{\text{tot}} \\ &\equiv (k_{11} + k_{1s} [\text{HNEt}_3^+]_0) [B]_{\text{tot}} = k_{\text{obs}(1)} [B]_{\text{tot}} \end{aligned}$$

as found experimentally, with $k_{11} = k_2[\text{RCN}]$ and $k_{1s} = k_3[\text{RCN}] K'_1/[B]_0$.

For the second reaction step {C} \rightarrow {D} we also refer to Scheme 2. Note that k_4 and k_5 are now true first-order rate

Dreher et al.

constants and do not involve the solvent any more. Correspondingly, the following relation holds:

$$\frac{d[D]_{\text{tot}}}{dt} = k_4[C] + k_5[\text{CH}^+]$$

or with the equilibrium between the solvent-coordinated, monoprotated intermediate C and its doubly protonated form, CH^+ , given by

$$K_6 = \frac{[\text{CH}^+][\text{NEt}_3]}{[C][\text{HNEt}_3^+]}$$

and the relation $[C]_{\text{tot}} = [C] + [\text{CH}^+]$ (vide supra):

$$\frac{d[D]_{\text{tot}}}{dt} = \left(k_4 + k_5 K_6 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \right) \frac{[C]_{\text{tot}}}{1 + K_6 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]}} = -\frac{d[C]_{\text{tot}}}{dt}$$

Analogous to the first reaction step we consider the case

$$K_6 \frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} = \frac{[\text{CH}^+]}{[C]} \ll 1$$

With the same approximations as above,

$$\frac{[\text{HNEt}_3^+]}{[\text{NEt}_3]} \cong \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0 - [B]_0}{[B]_0} \cong \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0}{[B]_0}$$

the overall decay of the intermediate species C is determined by the rate equation

$$\begin{aligned} -\frac{d[C]_{\text{tot}}}{dt} &= \left(k_4 + k_5 K_6 \frac{[\text{HNEt}_3^+]_0}{[B]_0} \right) [C]_{\text{tot}} \\ &\equiv (k_{21} + k_{2s} [\text{HNEt}_3^+]_0) [C]_{\text{tot}} = k_{\text{obs}(2)} [C]_{\text{tot}} \end{aligned}$$

as observed experimentally, with $k_{21} = k_4$ and $k_{2s} = k_5 K_6/[B]_0$.

D. Temperature Dependence and Activation Parameters. For the determination of the temperature dependence of the N–N cleavage reaction we have to distinguish between reaction channels which depend on the acid concentration and those which are acid-independent. For the latter type of reactions the temperature dependence of the corresponding rate constants (i.e., k_{11} and k_{21}) should obey the Eyring equation

(40) Importantly, the “initial” spectrum at $t \rightarrow 0$ (intermediate BH^+) corresponds to that of intermediate B. The fact that we observe a first-order decay of this initially prepared species in the first phase of the reaction suggests that this species must already be protonated (as compound B is stable in the absence of acid). Moreover, the fact that we observe N–N cleavage that does not show acid dependence (from the intercept of $k = f([\text{HNEt}_3^+]_0)$) is in favor of the initial rapid protonation, since without protonation the reaction would not occur.

(41) The absorption spectrum of the initially prepared species, BH^+ , is identical to that of compound B as the hybridization of N_α and N_β , as well as the electronic structure of the central Mo(II) center, do not change upon protonation of N_β . This is different in case of the doubly protonated, bent intermediate BH_2^{2+} which therefore also should have a different spectrum to that of B and BH^+ . However, our kinetics suggest that K'_1 has a very small value; that is, the amount of BH_2^{2+} that can be present in the initial solution most probably is negligible even at the highest acid concentrations that were applied.

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

and a plot of $\ln(k/T)$ versus $1/T$ should give $23.76 + \Delta S^\ddagger/8.31$ as intercept and $\Delta H^\ddagger/8.31$ as slope.

The N–N cleavage of the doubly protonated intermediate CH^+ (cf. Scheme 2) involves a pre-equilibrium which corresponds to K_6 , so k_{2s} is composed of the equilibrium constant and the rate constant of the N–N splitting; that is, $k_{2s} = k_5 K_6/[B]_0$ (vide supra) or

$$\ln(k_{2s}) = \ln(k_5/[B]_0) + \ln(K_6) = \ln(k_5/[B]_0) + \frac{\Delta S_6^0}{R} - \frac{\Delta H_6^0}{RT}$$

DFT calculations suggest that N–N cleavage via k_5 does not involve a major thermal barrier, that is, it should be rather temperature-independent (cf. Section A).⁴² The temperature dependence of k_{2s} thus should predominantly be determined by the temperature dependence of K_6 , and a plot of $\ln(k_{2s})$ versus $1/T$ should give $\ln(k_5/[B]_0) + \Delta S_6^0/R$ as intercept and $-\Delta H_6^0/R$ as slope. The acid-dependent part of the first reaction step ($\text{BH}_2^{2+} \rightarrow \text{CH}^+$, cf. Scheme 2) also formally involves a protonation pre-equilibrium (K_1'). However, in this case the subsequent reaction step (solvent attack) cannot a priori be assumed to proceed without a thermal barrier. We therefore can only evaluate the activation barrier for the combined reaction (protonation and solvent attack) from an Eyring plot of k_{1s} , in analogy to k_{1i} and k_{2i} .

To determine these parameters, temperature-dependent stopped-flow measurements were performed. Plots of $\ln(k_{1i}/T)$, $\ln(k_{1s}/T)$, $\ln(k_{2i}/T)$, and $\ln(k_{2s}/T)$ versus $1/T$, where k_s has been obtained from the slope of the concentration dependent plots at different temperatures and k_i from the intercepts, are given in Figure 11. From a regression analysis of $\ln(k_{1i}/T)$ versus $1/T$ the following activation parameters associated with k_2 were obtained: $\Delta S_2^\ddagger = -128 \pm 17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta H_2^\ddagger = 31 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$. For $\ln(k_{1s}/T)$ versus $1/T$ the same analysis gave the activation parameters associated with k_3 (and K_1'): $\Delta S_3^\ddagger = -122 \pm 45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta H_3^\ddagger = 23 \pm 12 \text{ kJ mol}^{-1}$. The activation parameters associated with k_4 , obtained from a fit of $\ln(k_{2i}/T)$ versus $1/T$, were determined to $\Delta S_4^\ddagger = -102 \pm 4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ and $\Delta H_4^\ddagger = 42 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$. We thus obtained for all mentioned processes activation enthalpies in the range of 20 to 40 kJ mol^{-1} and activation entropies in the range of -100 to $-130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. For the acid-dependent part of the N–N cleavage described by k_{2s} (k_5 -pathway), on the other hand, we find from a plot of $\ln(k_{2s})$ versus $1/T$: $\Delta H_6^0 = 36 \pm 4 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\ln(k_5/[B]_0) + \Delta S_6^0/R = 20 \pm 2$. The entropy of the equilibrium K_6 cannot be determined independently, but the corresponding reaction enthalpy is positive, suggesting an endergonic protonation equilibrium.

E. Interpretation of Results and Formulation of a Revised Mechanistic Scheme. To account for these results, the modified reaction scheme given in Scheme 2 is used. In

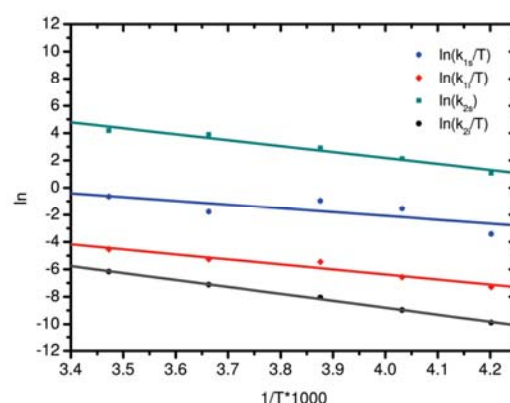


Figure 11. Plot of $\ln(k_{1i}/T)$, $\ln(k_{1s}/T)$, $\ln(k_{2i}/T)$, and $\ln(k_{2s}/T)$ against $1/T \times 1000$ with the linear regression lines.

general, cleavage of the N–N bond requires only one proton, whereby we assume that for steric reasons this proton is initially coordinated to N_β (vide infra). If no further proton is added (limiting case of small $[\text{HNEt}_3^+]_0$), the subsequent reaction pathway is determined by k_2 and k_4 . Solvent coordination in the low acid concentration range (k_2) is temperature-dependent because the N_β -protonated intermediate initially exhibits a linear Mo–N–N-unit with a lone pair at the metal center. Coordination of a Lewis base at this position therefore is not possible and can only occur if the protonated intermediate bends at N_α , which constitutes an activation barrier (the DFT calculation gives a barrier of 17 kcal/mol (71 kJ/mol) for this process, vide supra). The temperature-dependent behavior of k_2 thus can be understood on the basis of a primary protonation at N_β . If, in contrast, primary protonation of compound **B** occurred at N_α , the protonated intermediate would spontaneously bend at N_α and solvent coordination would involve a much smaller activation barrier. More importantly, in this case also the $[\text{HNEt}_3^+]_0$ dependence of $k_{\text{obs}(1)}$ would be difficult to understand, as a second protonation at N_β would not change the geometry of the five-coordinate, bent complex and thus would not act to lower a possibly existing barrier for solvent coordination.

As described earlier, the temperature-dependent behavior of the N–N cleavage process in the low acid concentration range (rate constant k_4) can be explained by the existence of an N_α -protonated intermediate (all N_β -protonated intermediates cleave the N–N bond spontaneously). After the first protonation of intermediate **B** at N_β , subsequent bending and solvent attack, the proton thus shifts rapidly from N_β to N_α , precluding N–N cleavage. Splitting of the N–N bond can only occur if the proton shifts back to N_β , which is associated with an activation energy. Alternatively, another proton can be added at N_β (requiring higher acid concentrations), which also leads to N–N cleavage. The latter pathway accounts for the increase of $k_{\text{obs}(2)}$ via k_{2s} (k_5). A second proton (this time at N_α) may already be added at the level of the solvent-free intermediate BH^+ ; this accounts for the increase of $k_{\text{obs}(1)}$ via k_{1s} (k_3): if a second proton is added to the solvent-free intermediate at N_α , it spontaneously bends, thus facilitating

(42) Notably, this is a gas-phase result, and more elaborate treatments including intermolecular interactions and solvent effects may provide evidence for some barriers for N–N cleavage. These, however, should be small and, in particular, in view of the large exothermicity of the N–N cleavage, should not alter the validity of the above statement.

solvent coordination. The temperature-dependent characters of k_{1s} and k_{2s} reflect the corresponding endergonic protonation equilibria K_1 and K_6 , respectively.

The most interesting part of the revised reactive scheme is the double 1,2-proton shift from N_β to N_α and back in the limit of low acid concentrations. The energy profile for the proton backshift is shown in Figure 8. The potential energy curves cross at an N–N bond length of 1.9 Å, where the proton can shift isoenergetically from $\alpha \rightarrow \beta$. Starting from the geometry optimized, N_α protonated geometry the estimated barrier for this process is 17.5 kcal mol⁻¹ (73 kJ mol⁻¹). This is significantly higher than determined experimentally as activation barrier for N–N cleavage in the low [HNEt₃⁺] regime (42 kJ mol⁻¹, see above). A possible explanation for this discrepancy might be the fact that proton transfer from N_α to N_β is catalyzed by a second proton, significantly lowering the activation energy for this process. The theoretically derived value of 73 kJ mol⁻¹, in contrast, represents a lower limit for the activation energy of the *uncatalyzed* proton shift from N_α to N_β .

V. Discussion

A. Comparison between B^{Mo} and B^W . In the preceding sections experimental and theoretical investigations on the reaction of the Mo-dialkylhydrazido complex B^{Mo} with acid have been presented. Both the Mo complex and its W counterpart B^W show biphasic N–N cleavage kinetics, which in the framework of Henderson's original mechanistic scheme can be explained with a rapid protonation within the dead time of the stopped-flow apparatus, subsequent coordination of the solvent, and a slow cleavage of the N–N bond. For the Mo complex B^{Mo} , however, our rate constants are significantly smaller than the single rate previously reported.²⁷ In any case, the W complex B^W reacts orders of magnitude faster than its Mo counterpart. Moreover, no dependence of the rates on the acid concentration was found for the tungsten complex; that is, in this case the protonation equilibria are already saturated at a small excess of acid. This indicates a higher basicity of the W complex which is also borne out by structural parameters such as a larger N–N bond length, a smaller metal–N bond length, and a larger pyramidalization of the terminal N-atom, similar to N–NR₂ complexes of early transition metals.⁴³ The main vibrational-spectroscopic consequences of these structural differences are small shifts of the metal–N vibrations of A^{Mo} and B^{Mo} toward smaller frequencies as compared to those of their tungsten counterparts, indicating slightly weaker metal–N bond strengths. In the region of the N–N vibrations, however, no systematic frequency shifts are detectable. This is probably due to the large degree of mixing between the N–N stretch and the modes of the piperidine ring, blurring differences in N–N bonding between the Mo and W systems.

The main goal of this paper was an understanding of the strong temperature dependence of the N–N cleavage rate of B^{Mo} and B^W . For the latter complex the reaction rate was

found to be very fast at room temperature and only at –70 °C became amenable to stopped-flow kinetics. To determine activation parameters for N–N cleavage we therefore had to go to the “slower” complex B^{Mo} which in this study was investigated by stopped-flow kinetics in the temperature range between –35 and +15 °C. The two phases of the reaction could be divided into an acid-independent and an acid-dependent component each. The strong temperature dependence of the overall reaction was traced back to the activation enthalpies and negative activation entropies for three involved reaction channels. For the fourth reaction channel an endergonic pre-equilibrium was found. The activation barriers for the first reaction phase corresponding to $k_{obs(1)}$ are attributed to solvent coordination at low and higher acid concentrations. The activation barriers for the second phase corresponding to $k_{obs(2)}$ are associated with details of the N–N cleavage process. The temperature-dependent behavior at *high* acid concentrations derives from an endothermic pre-equilibrium. The activation barrier for N–N cleavage at *low* acid concentrations is attributed to an N_α -protonated intermediate that is inert to N–N cleavage. This species is in turn generated by a rapid 1,2-proton shift from an N_β protonated intermediate with a coordinated solvent molecule. For N–N cleavage of the singly, α -protonated intermediate the proton has to shift back from N_α to N_β , which constitutes the activation barrier observed for this step. In the presence of higher acid concentrations the N_α protonated intermediate adds a second proton at N_β , leading to a doubly protonated intermediate which spontaneously cleaves the N–N bond. In the case of B^{Mo} this equilibrium is endergonic, accounting for the temperature-dependent N–N cleavage observed for the former complex in the regime of higher acid concentrations.⁴⁴

Besides the consecutive pathway ($B \rightarrow C \rightarrow D$) employed to account for the biphasic kinetics, three alternative scenarios are conceivable all of which are based on two competitive reaction channels:

- (i) simultaneous generation and decay of a single and a double protonated intermediate;
- (ii) simultaneous generation and decay of a N_α and a N_β protonated intermediate;
- (iii) simultaneous generation and decay of a solvent-coordinated and solvent-free intermediate.

Scenario (i): if this scenario was correct, the kinetics would become monophasic at very small and very large acid concentrations, corresponding to exclusive decay via a monoprotonated and a diprotonated intermediate, respectively. This, however, is not observed; that is, the decay is biphasic at all acid concentrations.

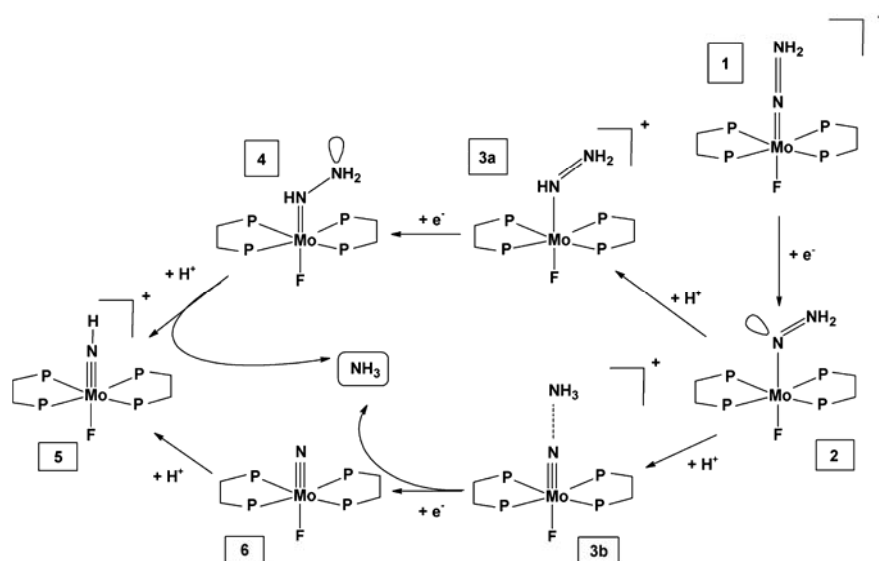
Scenario (ii): as we know from DFT that N–N cleavage following N_α protonation has a large barrier, whereas N–N cleavage after N_β protonation has no barrier, drastically

(43) Selby, J. D.; Manley, C. D.; Feliz, M.; Schwarz, A. D.; Clot, E.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2007**, 4937–4939.

(44) The activated characteristics of the acid-dependent pathways could also be associated with rate-limiting protonation reactions. This would be evident from deuterium effects. We have looked for this, employing the deuterated acid DNEt₃⁺, but found that the rate constants were not affected.

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

Scheme 3



different activation parameters for both competing N–N cleavage channels should be observed. This, however, is not the case.

Scenario (iii): as we know from DFT that the N_β -protonated, solvent-free intermediate also cleaves the N–N bond without barrier, this is indeed a viable scenario. However, it is already known from Henderson's investigation that the rate of the N–N cleavage process markedly depends on the nitrile. In case of the tungsten dialkylhydrazido complex B^W we noticed that in benzonitrile solution N–N cleavage is hindered and a long-lived intermediate (probably a $W-NNR_2$ benzonitrile complex) is observed. We therefore assume that in nitrile solvents the direct N–N cleavage path is overruled by solvent coordination, and N–N cleavage only takes place in the solvent-coordinated complex. This scenario also makes sense in view of the fact that the second reaction phase (which must involve N–N cleavage) is much slower than the first phase. If both reaction phases were associated with N–N cleavage processes we would assume that, at least at high acid concentrations, their rates become similar. This, however, is not observed.

The mechanism shown in Scheme 2, in contrast, provides a coherent and complete picture of the acid and temperature dependence of the N–N cleavage of both B^{Mo} and B^W and resolves the mechanistic problems encountered in the previous study. From the initial DFT calculations all N–N cleavage processes appeared to be barrierless; therefore the strong temperature dependence was difficult to understand. Now we have determined and theoretically interpreted the barriers in the overall reaction scheme leading to the observed temperature dependence and thus have obtained additional insight into the mechanistic details of the seemingly simple N–N cleavage reaction of compound **B**.

B. Relevance to the Chatt Cycle. Although compounds B^{Mo} and B^W have been prepared from their metal(IV) precursors by synthetic means which are not related to the

Chatt cycle, the N–N cleavage upon reaction with acids is of direct relevance to this reactive scheme, as is shown now. In the *classic* Chatt cycle, a Mo or W bis(dinitrogen) complex is protonated with mineral acid, exchanging one dinitrogen ligand by an anionic base; for example, fluoride. A key intermediate in the first phase of the Chatt cycle is the Mo(IV) hydrazido(2-) complex (Scheme 3, **1**).⁴⁵ According to our DFT analysis of the classic Chatt cycle,⁴⁶ this intermediate is first reduced to the bent Mo(III) $HN=NH_2$ complex **2**, which can be protonated at N_α or N_β . In the former case a bent Mo(III) $HNNH_2$ complex (**3a**) is generated which in a final electron transfer step is converted to the bent Mo(II) $HNNH_2$ complex **4**. Upon final protonation at N_β this complex cleaves the N–N bond and generates NH_3 , in analogy to the doubly protonated compounds B^{Mo} and B^W . If the bent Mo(III) $N=NH_2$ complex **2** is protonated at N_β , it linearizes again, forming the Mo(III) NNH_3 complex **3b** with an extremely elongated N–N bond. Upon final reduction of this complex to the Mo(II) species the N–N bond is cleaved, generating NH_3 as well. The existence of the linear Mo(III) hydrazidium complex, however, is due to the stabilizing influence of the *trans*-fluoro ligand; this species is not observed if the anionic *trans* ligand is replaced by neutral donor such as N or P.

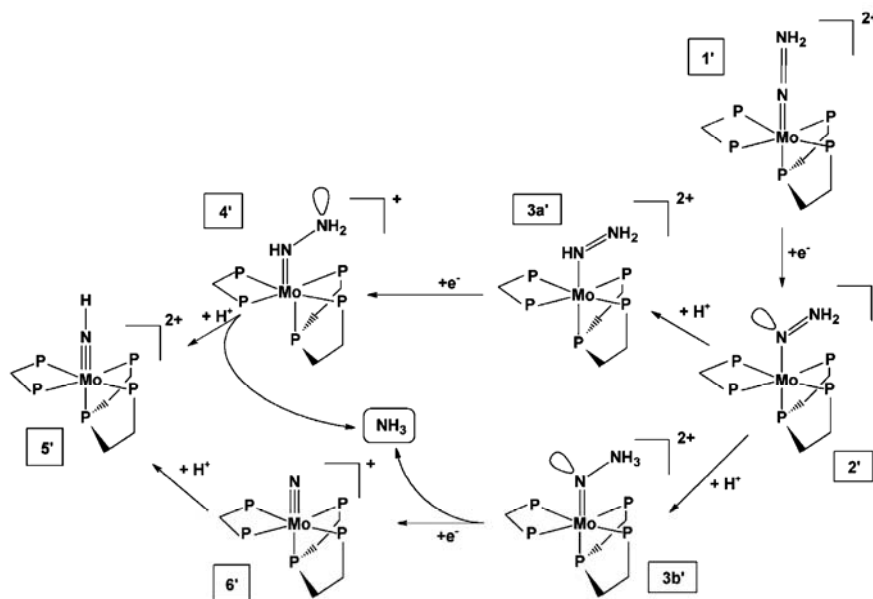
This is the case for the *modified* Chatt cycle which applies to complexes having a phosphine moiety in the *trans*-position to N_2 ; for example, $[Mo(N_2)(dpepp)(dppm)]$ (dpepp = bis(diphenylphosphinoethyl)phenylphosphine; dppm = 1,2-bis(diphenylphosphino)methane). This complex was first

(45) DFT and spectroscopy rather suggest a Mo(II) isodiazene formulation for this complex, cf. refs 16 and 17. In the literature, however, these complexes are denoted as Mo(IV) hydrazido(2-) complexes, and we will adhere to this convention here. Also in the following discussion, alternative valence descriptions of the Mo- NNH_2 intermediates are possible; cf. refs 46 and 52.

(46) Stephan, G. C.; Sivasankar, C.; Studt, F.; Tuzcek, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644–652.

Table 8. Energies of the Intermediates of Protonation and Reduction Based on DFT Calculations^a

| Chatt cycle (cf. Scheme 3) intermediate # | relative energy (kcal/mol) | modified Chatt cycle (cf. Scheme 4) intermediate # | relative energy (kcal/mol) |
|--|-------------------------------|---|-------------------------------|
| [Mo=N=NH ₂] ⁺²⁺ | 0.0 | 1' | 0.0 |
| [Mo=N=NH ₂] ⁰⁺ | -16.4 | 2' | -26.7 |
| [Mo(HN=NH ₂)] ⁺²⁺ | -23.6 | 3a' | -29.5 |
| [Mo(N-NH ₃)] ⁺²⁺ | -13.9 | 3b' | -14.8 |
| [Mo(HN-NH ₂)] ⁰⁺ | -88.1 | 4' | -102.6 |
| [Mo=NH] ⁺²⁺ | -172.9 | 5' | -166.4 |
| [Mo=N] ⁰⁺ | -154.1 | 6' | -160.6 |

^a acid = protonated ether, reductant = Cp*₂Cr; cf. Schemes 3 and 4; for details see refs 47 and 53.**Scheme 4**

prepared and characterized by George et al.,^{47–49} who also showed that protonation of the N₂ ligand is possible with retention of the *trans*-phosphine group. We have extensively investigated this and related complexes with DFT and spectroscopy^{50,51} and have performed DFT calculations to evaluate the energetics of a possible catalytic cycle on the basis of this system.⁵² The energetics of the classic and modified Schrock cycles based on decamethylchromocene as a reductant and lutidinium as acid are compared in Table 8. Also for the modified Chatt cycle, we consider the hydrazido(2-) derivative of [Mo(N₂)(dpepp)(dppm)] as the starting point of the N–N cleavage process (Scheme 4, 1'). According to the DFT analysis of the reactive pathway this complex is first reduced, generating the bent Mo(III) hydrazido(2-) intermediate 2' which can be protonated at N_α or N_β. In the former case protonation leads to a bent Mo(III) HN=NH₂ complex (3a'). Further reduction generates the bent

Mo(II) analogue (4') which upon final protonation to a Mo(II) HN–NH₃ intermediate cleaves the N–N bond. Alternatively, if the bent Mo(III) hydrazido(2-) complex is β-protonated, it generates a bent Mo(III) NNH₃ complex (3b'). Upon one-electron reduction of this complex to the bent Mo(II) NNH₃ intermediate the N–N cleavage occurs as well. The β-protonated Mo(II) NNH₃ complex thus cleaves the N–N bond spontaneously whereas the α-protonated Mo(II) HN–NH₂ isomer needs a further proton to split the N–N bond. This exactly corresponds to the reactivities evidenced for the alkylated complexes B^{Mo} and B^W (note that the corresponding hydrazidum intermediates also have a neutral - nitrile - ligand in *trans*-position). The minimum requirement for N–N cleavage in the Chatt cycle therefore is a bent Mo(II) NNH₃ moiety; with a lower degree of protonation and/or a higher oxidation state of the metal center, the N–N bond is inert to cleavage.

C. Relevance to Nitrogenase. The mechanistic information obtained in this paper is also of relevance to the mechanistic pathway of dinitrogen reduction in nitrogenase. A basic question in this regard has been whether dinitrogen binds at the molybdenum center or at the iron centers of the central Fe₆ prism.⁵³ Moreover, there has been a continuing

(47) George, T. A.; Kovar, R. A. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 285–287.(48) George, T. A.; Ma, L.; Shailh, S. N.; Tisdale, R. C.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4789–4796.(49) George, T. A.; Tisdale, R. C. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2909–2912.(50) Studt, F.; Tuczek, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5639–5642.(51) Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tuczek, F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6541–6550.(52) Dreher, A.; Stephan, G.; Tuczek, F. In *Metal Ion Controlled Reactivity*; C. Hubbard, R. v. Eldik; Eds.; *Adv. Inorg. Chem.* **2009**, Vol. 61, in press.(53) Henderson, R. A. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2365–2438.

Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes

debate as to whether the biological mechanism is analogous to the Chatt and Schrock cycles or follows a different path. In the latter case the reduction mechanism would in particular involve intermediates like diazene ($\text{HN}=\text{NH}$) or hydrazine ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) which do not appear in the Chatt cycle. To distinguish these two scenarios, the terms “D-mechanism” and “A-mechanism” have been introduced. These describe the fact that in the former case (D-mechanism) only the distal N-atom (N_β) of end-on terminally coordinated dinitrogen is protonated before N–N cleavage (as in the Chatt and Schrock cycles) whereas in the latter case (A-mechanism) the distal (N_β) and proximal N (N_α) are protonated in an alternating fashion.⁵⁴

To obtain information on this issue methyldiazene, $\text{HN}=\text{N}-\text{CH}_3$, and its isotopomers labeled with ^{15}N at the terminal or internal nitrogens or with ^{13}C or ^2H were used as substrates for the nitrogenase α -196^{Gln}-substituted MoFe protein (this mutagenesis specifically compromises proton delivery to the substrate).⁵⁴ EPR, as well as ^1H , ^{15}N and ^{13}C ENDOR, spectroscopic studies showed that a methyldiazene derived species in fact binds to the cofactor and coordinates through a $[-\text{NH}_2]$ fragment. This was taken as evidence for the lack of a d-mechanism, where such a fragment supposedly cannot occur before N–N cleavage. The present investigation of the N–N cleavage of an $\text{N}=\text{NR}_2$ ligand, however, suggests that an α -protonated $\text{HN}-\text{NR}_2$ ligand may well play a role in the Chatt cycle. As described in the previous sections, it is generated from the initially formed β -protonated $\text{N}-\text{NR}_2\text{H}$ intermediate by a rapid 1,2-proton shift as a thermodynamically favorable species which, however, is inert to N–N cleavage. Thus it may be anticipated that in a rapid freeze-quench experiment under

limited proton supply *this* (and not the β -protonated) intermediate is trapped. The low-temperature detection of an α -protonated intermediate prior to N–N cleavage thus may also be compatible with a Chatt-like (“d-” type) scenario and therefore cannot be taken as evidence for the presence of an “a-” type mechanism in the enzyme.

D. Conclusions. In summary, detailed mechanistic insight into a central step of nitrogen fixation, the cleavage of the N–N bond, has been obtained using a combination of kinetic, structural, and spectroscopic, as well as theoretical (DFT), investigations applied to Mo and W dialkylhydrazido(2-) complexes. The N–N cleavage of the six-coordinate, bent metal(II) dialkylhydrazidum species resulting from reaction of these complexes with acids in nitrile solvents represents a key step of the Chatt cycle which, although highly exothermic,⁵⁵ is associated with appreciable thermal activation barriers. For the Mo dialkylhydrazido complex $[\text{MoL}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (L = solvent) these barriers have been identified, and the corresponding activation parameters have been quantitatively determined, as well as theoretically interpreted on a molecular level.

Acknowledgment. F.T. thanks the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG Tu58/14-2) for support of this research. A.D. thanks U. Cornelissen and Dr. G. Peters for help with the spectroscopic measurements. R.vE. and I.I.B. acknowledge financial support from DFG SFB 583 “Redox-active Metal Complexes”.

Supporting Information Available: ^1H - and 45 °C COSY NMR spectra of A^{Mo} , time-dependent spectra of B^{Mo} after protonation. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

IC801952V

(54) Barney, B. M.; Lukoyanov, D.; Yang, T. C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 17113–17118.

(55) In fact, this is the most exothermic step of the Chatt cycle (cf. refs 46 and 52) and the Schrock cycle (cf. ref 50).

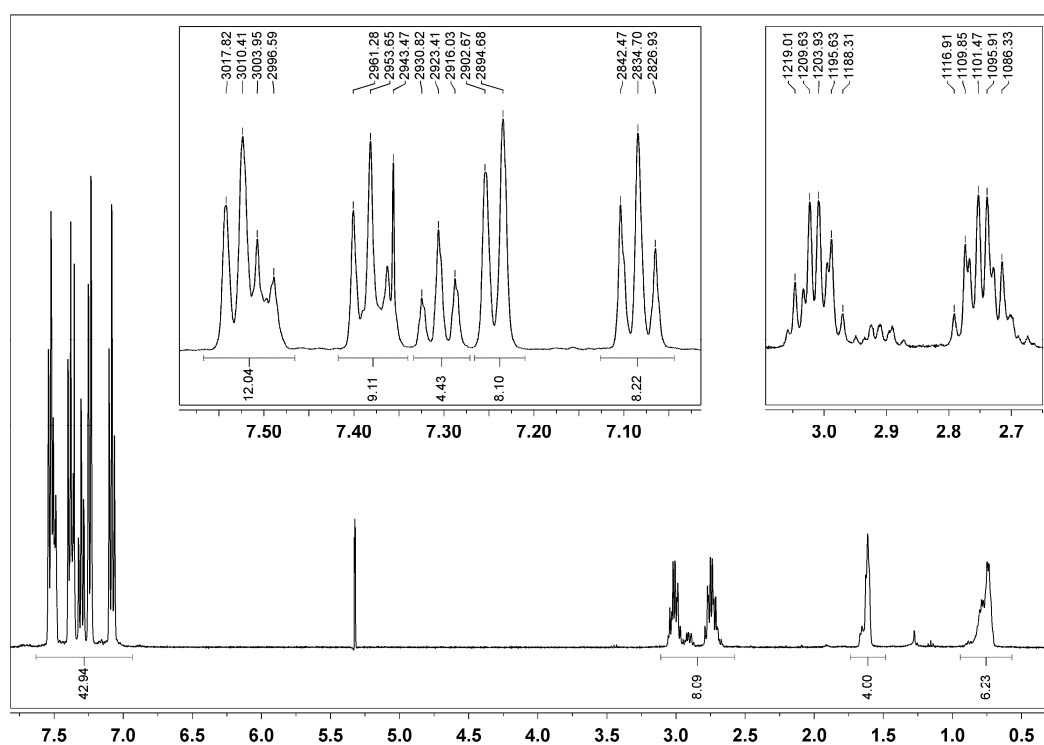
Supporting Informations

Figure S1. ^1H NMR spectrum of A^{Mo} in CD_2Cl_2 , 300K.

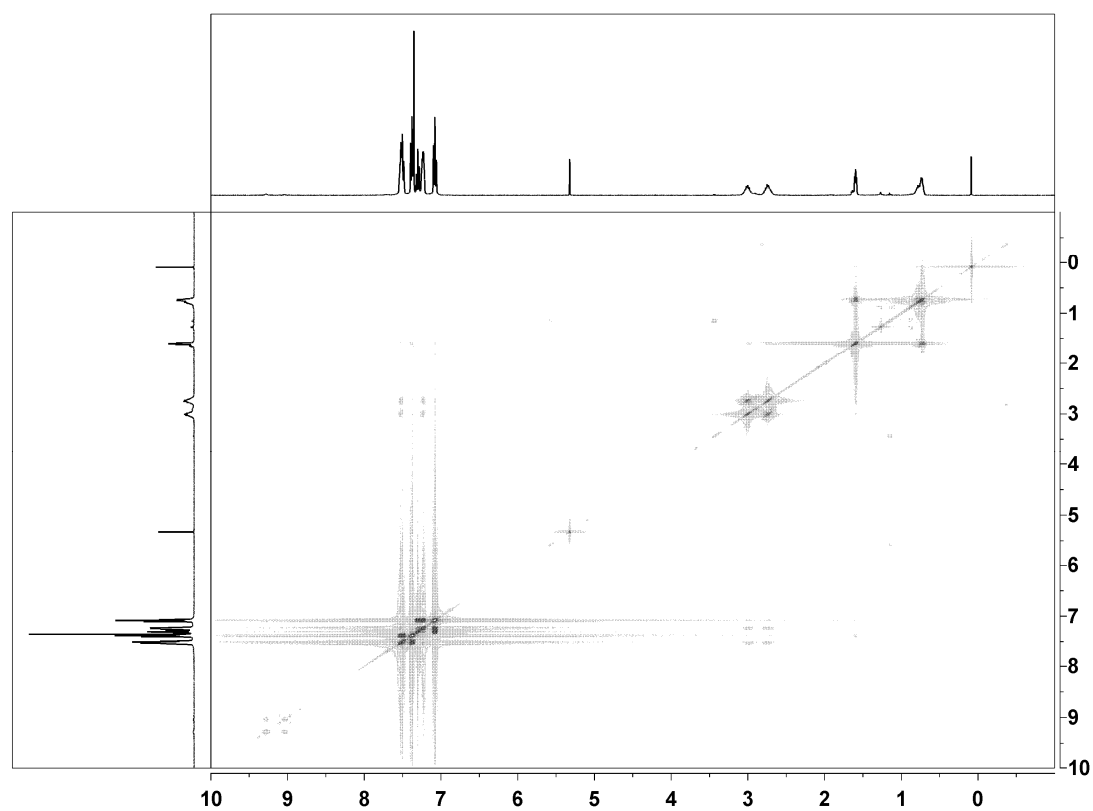


Figure S2. ^1H - ^1H -Cosy45 spectrum of A^{Mo} in CD_2Cl_2 , 300K.

3.1.2 UV/Vis-Spektroskopie von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$)

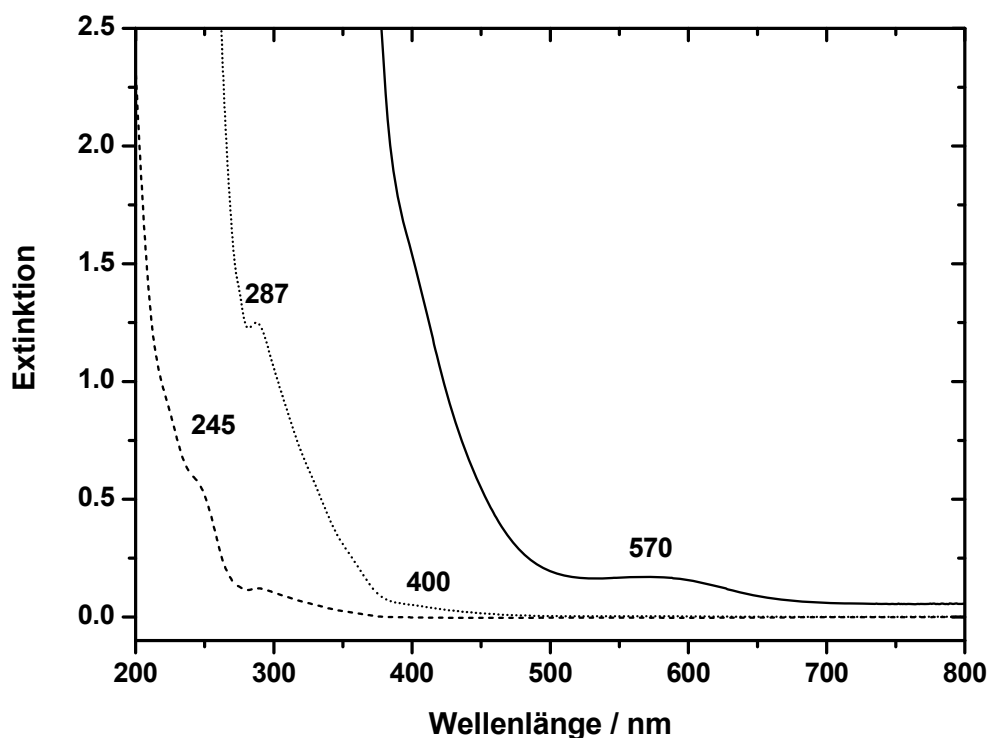


Abbildung 3-1. UV/Vis-Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ in Acetonitril bei verschiedenen Konzentrationen. Durchgezogene Linie: ~ 0.5 mmol/L (Extinktion mit 10 multipliziert), gepunktete Linie: ~ 0.2 mmol/L, gestrichelte Linie: ~ 0.02 mmol/L. Schichtdicke: 10 mm.

In Abbildung 3-1 ist das UV/Vis-Spektrum von verschiedenen konzentrierten $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ -Lösungen ($\text{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$) in Acetonitril abgebildet. Das Spektrum der höchstkonzentrierten Lösung (~ 0.5 mmol/L) wurde mit 10 multipliziert, um die Bande bei 570 nm ($\epsilon \approx 20\text{--}25 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sichtbar zu machen. Nach Verdünnen der Lösung auf etwa 0.2 mmol/L lässt sich eine CT-Bande bei 287 nm ($\epsilon \approx 6000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erkennen. Diese Bande hat einen sehr flachen Anstieg. Vermutlich fallen in diesem Bereich mehrere Charge-Transfer-Banden zu einer zusammen. Die sehr flach verlaufende Flanke der Bande beinhaltet scheinbar noch eine schwache Bande mit Maximum bei etwa 400 nm ($\epsilon \approx 260 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Bei weiterer Verdünnung um den Faktor 10 wird eine noch intensivere Bande bei 245 nm ($\epsilon \approx 30000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sichtbar. Im Vergleich dazu ist im Spektrum des Hydrazidokomplexes $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{F}$ nur eine breite Bande bei 325 nm zu sehen.^[85] Auch in den Alkyldiazenido-dppe-Komplexe, die

von Bossard *et al.* untersucht wurden, ist stets eine breite Bande bei etwa 360 nm ($\epsilon \approx 6000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu finden. Die Intensität ist mit jener der CT-Bande in $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ vergleichbar, die Bande in letztgenanntem Spektrum ist jedoch blauverschoben.

3.1.3 Elektrochemische Untersuchungen an $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$)

Es wurden Cyclovoltammogramme von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ in Acetonitril aufgenommen. In Abbildung 3-2 ist die Reduktion über zwei Zyklen zu sehen. Dabei wurde ein Reduktionspotential von -2.08 V vs. Fc^+/Fc festgestellt. (Lit.: -2.02 V ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{BF}_4$, 300 mVs^{-1} [13]). Die Reoxidation erfolgt bei -1.54 V (Lit.: -1.22 V ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{BF}_4$, 300 mVs^{-1} [13]) und ist reversibel ($\Delta E = 60 \text{ mV}$). Bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit (1000 mVs^{-1}) ergeben sich keine signifikanten Änderungen im CV. Beim Durchlauf von zwei Messzyklen wird ein zweiter Reduktionspeak bei -1.61 V (Lit.: ca. -1.52 V ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{NBu}_4\text{BF}_4$, 300 mVs^{-1}) [13]) sichtbar, der auf eine reversible Oxidation bei -1.58 V ($\Delta E = 67 \text{ mV}$) schließen lässt.

Das Reaktionsschema zum Cyclovoltammogrammverlauf ist in Schema 3-1 gezeigt.[13] Durch die Reduktion bei -2.2 V kommt es nach Vermutung nach Pickett *et al.* zur Abstoßung des zum Dialkylhydrazidoliganden *trans*-ständigen Liganden (Br^-) und zur Übertragung eines weiteren Elektrons. Eine fünffach koordinierte Mo(II)-Spezies ($\mathbf{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$) entsteht. Dies ist wie folgt zu erklären: Das LUMO des Komplexes ($\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$) ist eine antibindende Linearkombination des d_{yz} -Orbitals und eines π^*_h -Orbitals des $\text{NNC}_5\text{H}_{10}$ -Liganden (Vergleiche DFT-Rechnungen von Horn *et al.*[73] und Kapitel 0). Dieses weist eine antibindende Wechselwirkung in Richtung des Bromidliganden auf. Wird nun dieses Orbital bei der Reduktion besetzt, kommt es durch diese antibindende Wechselwirkung zur Abstoßung des Bromidliganden. Durch die Änderung der Koordinationssphäre kommt es zu Erhöhung des Redoxpotentials, so dass die entstehende Spezies bei dem anliegenden Potential von -2.1 V ebenfalls reduziert wird. Insgesamt kommt

es also zu einer Zwei-Elektronen-Reduktion. Hierbei wird jedoch nicht das d_{yz} -Orbital besetzt, sondern eine Kombination aus d_{z^2} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Dieses Orbital weist eine schwache antibindende Wechselwirkung der beiden Stickstoffatome auf, was sich in einer Schwächung der Kraftkonstanten äußert. Aus diesem Grund sind die Frequenzen der NN-Schwingungen im Mo(II)-Komplex geringer als im Mo(IV)-Komplex (Vergleiche Kapitel 3.1.1 und 3.2.3).

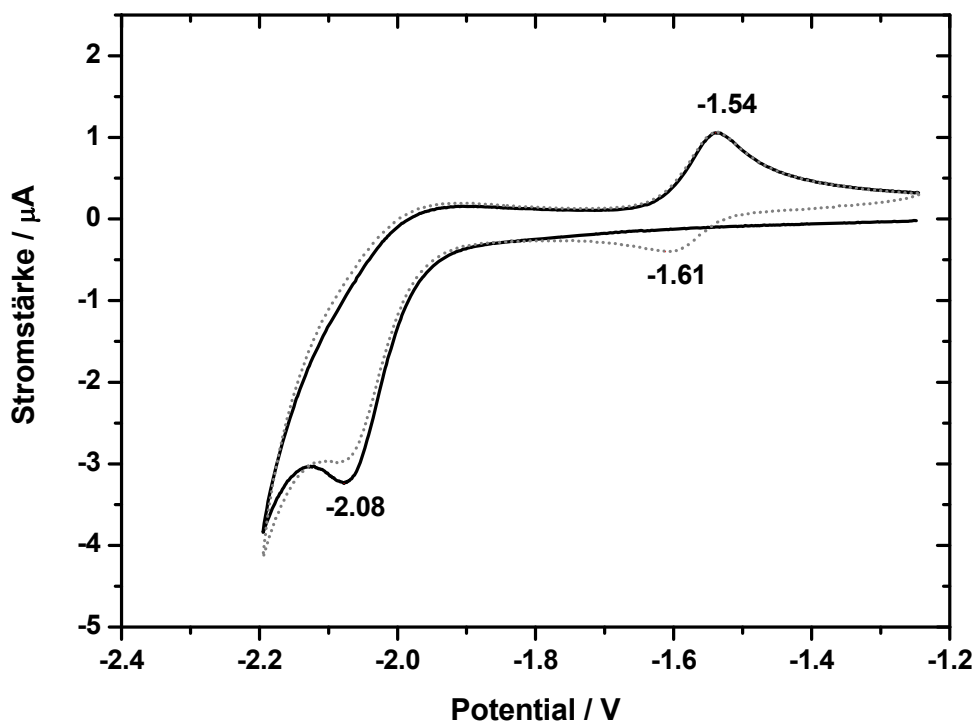
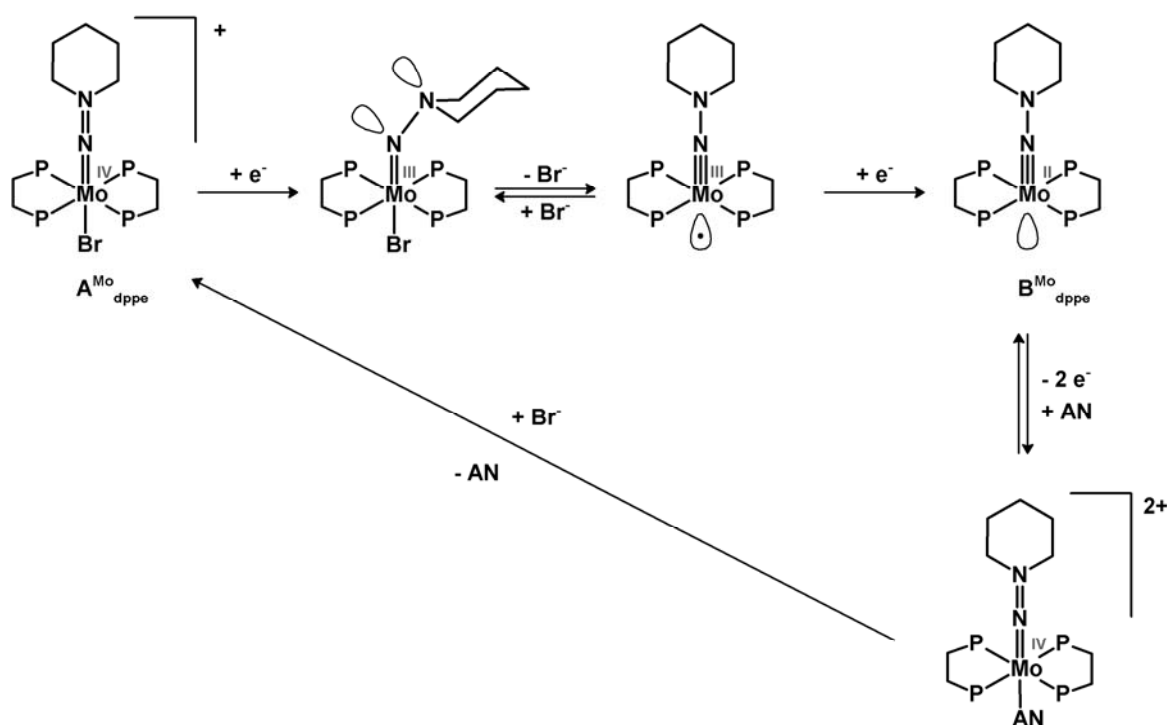


Abbildung 3-2. Cyclovoltammogramm von $A^{Mo_{dppe}}$ (NBu_4PF_6 /Acetonitril); Vorschubgeschwindigkeit: 100mVs^{-1} ; durchgezogene Linie: 1. Durchlauf, gepunktete Linie: 2. Durchlauf.

Das durch die Zwei-Elektronen-Reduktion erzeugte $B^{Mo_{dppe}}$ reagiert in einer Zwei-Elektronen-Oxidation wieder zum Mo(IV)-Komplex. Nach Pickett *et al.* koordiniert dabei sofort ein Acetonitrilmolekül, sofern dieses vorhanden ist. In einer THF-Lösung hingegen koordiniert ein Bromid und es entsteht wieder der Ausgangskomplex, so dass es zu keinen zusätzlichen Reduktionspeaks im zweiten Zyklus kommt. Die Abstoßung des Bromidliganden wird daraus hergeleitet, dass das Reoxidationspotential in THF und Acetonitril identisch ist, wohingegen der zusätzliche Reduktionspeak im zweiten Zyklus nur in Anwesenheit von Acetonitril sichtbar wird.



Schema 3-1. Reduktion und Reoxidation von $A^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$.^[13] AN = Acetonitril.

Die Ergebnisse dieser Arbeit ergeben ein ähnliches Reduktionspotential, aber ein anderes Reoxidationspotential als von Pickett *et al.* angegeben. Diese ermitteln ein Oxidationspotential von -0.82 V vs. S.C.E. in THF/ NBu_4BF_4 an und notieren, dass sich dieses Potential bei Verwendung eines Acetonitrilelektrolyten nicht ändert. Ferrocen hat in diesem System ein Potential von 0.4 V^[86]. So kommt das oben angegebene Potential ($E = -1.22$ V) zustande. Dieses ist signifikant höher als das in dieser Arbeit ermittelte. Das von Pickett *et al.* angegebene Reduktionspotential der im ersten Zyklus erzeugten Spezies liegt etwa 0.1 V oberhalb des von uns gemessenen Potentials. Damit ergibt sich bei diesen Autoren eine Peakauflösung von $\Delta E = 300$ mV für die Oxidation der Mo(II)-Spezies $B^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ und anschließender Reduktion der erzeugten Spezies, während bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit lediglich eine Aufspaltung von $\Delta E = 67$ mV erhalten wird. Dieser Abstand zwischen Oxidations- und zugehöriger Reduktionswelle liegt im Bereich eines reversiblen Prozess, was bedeuten könnte, dass der Komplex nach der Reoxidation einige Zeit fünffach koordiniert bleibt, bis ein Bromid koordiniert und wieder der Ausgangskomplex erhalten wird. Eine auf dieser Zeitachse existierende fünffach koordinierte Mo(IV)-Spezies ist jedoch nur schwer vorzu-

stellen. Möglicherweise beeinflusst der *trans*-Ligand Acetonitril als schwacher σ -Donor die Lage des LUMOs im Mo(IV)-Komplex nur wenig, so dass das Reduktionspotential nur geringfügig niedriger ist als das des fünfachkoordinierten Komplexes.

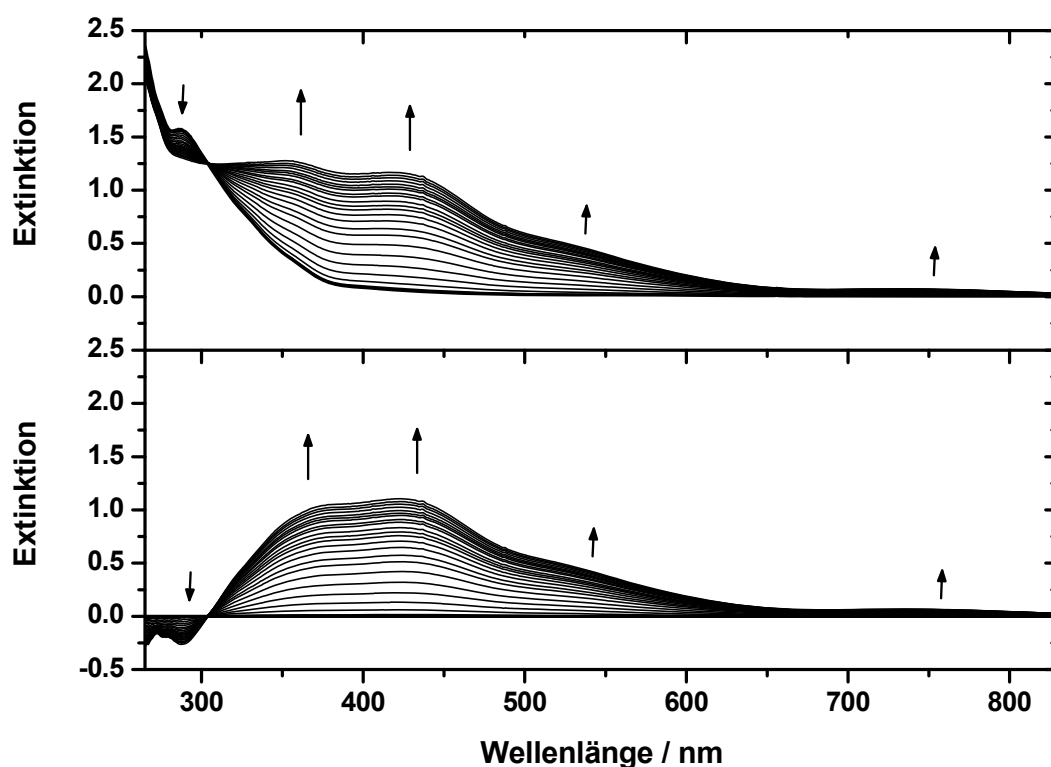


Abbildung 3-3. UV/Vis-Spektren während der Reduktion von $A^{Mo_{dppe}}$ in NBu_4PF_6 /Acetonitril bei -2.3 V. Über einen Zeitraum von 900 s wurden 30 Spektren aufgenommen (oben); alle 30 Spektren abzüglich des Startspektrums.

Zur Überprüfung des Reduktionsproduktes wurde eine $A^{Mo_{dppe}}$ -Lösung wurde bei -2.3 V 900 s lang in einer UV/Vis-OTTLE-Zelle (zum Aufbau siehe Abbildung 4-28, Kapitel 3.2.2.6) reduziert; während dieser Reduktionszeit wurden 29 Spektren aufgenommen. Die Reduktion führt zur Entstehung der für $[Mo(NNC_5H_{10})(dppe)_2]$ ($B^{Mo_{dppe}}$) typischen vier Banden im UV/Vis-Spektrum (siehe Kapitel 3.1.1). Die Spektren sind in Abbildung 3-3 gezeigt. Die Bande bei 288 nm verliert an Intensität, während Banden bei 375, 425, 520 und 740 nm ansteigen. Nach Beendigung der Reduktion und Entfernen der angelegten Spannung entfärbt sich die Lösung wieder, was auf die große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff und Protonendonatoren (z. B. Luftfeuchtigkeit) zurückzuführen ist.

Zur Bestimmung der Anzahl übertragender Elektronen wurden 25 mL einer 1 mM Lösung von $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ in 0.1 M NBu_4PF_6 -Acetonitrillösung bei -2.2 V elektrochemisch umgesetzt, bis I auf einen konstanten Wert abgefallen war. Die Integration der Auftragung von Stromstärke gegen die Zeit ergab nach dem Faradayschen Gesetz, dass 2.2 Elektronen pro Komplex übertragen wurden:

$$Q = I \cdot t = n \cdot z \cdot F$$

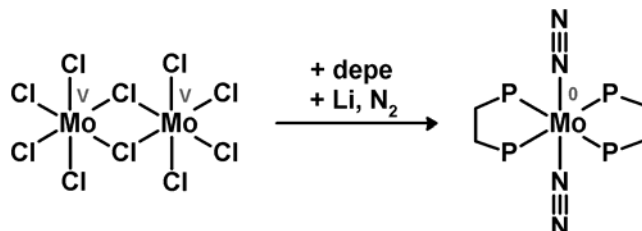
$F=96485 \text{ C/mol}$ (Faraday-Konstante), I = Stromstärke, t = Reaktionszeit, n = umgesetzte Stoffmenge, z = Anzahl übertragener Elektronen pro Molekül Edukt.

3.2 Synthetische und spektroskopische Untersuchung von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$)

Zur besseren Interpretation der UV/Vis-Spektren von $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ ist die Synthese eines Alkylphosphin-Komplexes wünschenswert, da in diesem Komplex die Charge-Transfer-Banden bei höheren Wellenlängen vermutet werden.^[83, 84] Die intensiven Charge-Transfer-Banden der Phenylphosphin-Komplexe machen eine endgültige Deutung des Spektrums unmöglich, da sie sich überlagern und die weniger intensiven $d \rightarrow d$ -Übergänge verdecken. Deshalb ist die Synthese von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$) erforderlich. Dieser könnte dann zum Mo(II)-Komplex $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]$ ($\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$) reduziert und kinetisch mittels optischer Spektroskopie untersucht werden. Dies könnte zu einem noch detaillierteren Verständnis des Systems beitragen. Ein kommerziell erhältlicher und in der Koordinationschemie etablierter zweizähniger Alkylphosphinligand ist depe (= 1,2-Bisdiethylphosphinoethan), auch wenn dieser wesentlich kostenintensiver und reaktiver, zum Beispiel gegen Sauerstoff ist. Die Synthese von $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ geht von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ ($\mathbf{1}_{\text{depe}}$) aus, welcher durch Variation der literaturbekannten Synthesevorschriften dargestellt wurde.^[87, 88]

3.2.1 Synthesen

3.2.1.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ ($1^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$)^[87, 88]

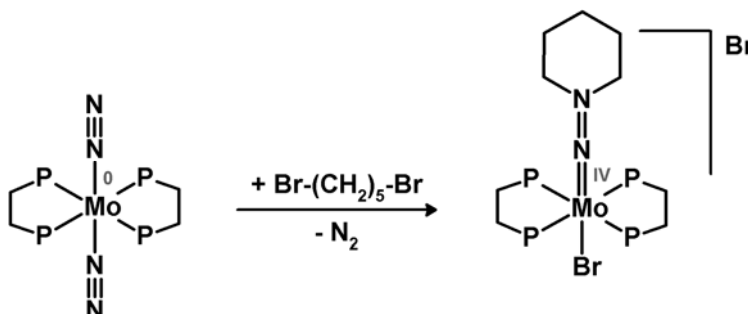


Zu einer Lösung von 3.2 mL depe (13.7 mmol) in 80 mL THF wurde unter N_2 -Atmosphäre etwa 0.5 g Lithium und anschließend portionsweise über einen Zeitraum von 1 h 1.7 g MoCl_5 (6.2 mmol) gegeben. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Lithium wurde abgetrennt und das Lösungsmittel der verbleibenden Mischung wurde i. Vak. entfernt. Der dabei erhaltene Feststoff wurde mit 30 mL Toluol versetzt. Durch Filtration über Celite wurde anschließend ein grauer Feststoff abgetrennt. Die braune Lösung wurde i. Vak. auf ein Volumen von wenige mL reduziert und mit 40 mL Methanol versetzt. Nach Lagerung dieser Mischung für 16 h bei -40°C wurde ein Feststoff abfiltriert, der mit 20 mL Methanol gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet wurde.

Es wurde ein leuchtend-oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.7 g (49%)

| | | | |
|-------------------|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% |
| gefunden: | 8.48 | 40.2 | 8.80 |
| theoretisch: | 9.93 | 42.6 | 8.57 |

3.2.1.2 Synthese von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$)^[89]

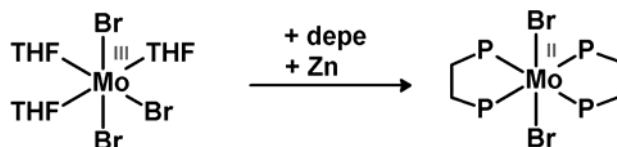
Eine Lösung von 350 mg (0.62 mmol) $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ ($\mathbf{1}_{\text{depe}}$) in 10 mL Benzol wurde mit 90 μL (0.66 mmol) 1,5-Dibrompentan versetzt und 2 Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der braune zähflüssige Rückstand in 1 mL THF gelöst und mit 5 mL Ether überschichtet. Die Lösung wurde über Nacht bei -40°C kaltgestellt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mit 1 mL Ether gewaschen.

Es wurde ein hellrosa Feststoff erhalten.

Ausbeute: 94 mg (20%)

| | | | |
|-------------------|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% |
| gefunden: | 3.54 | 38.2 | 7.72 |
| theoretisch: | 3.66 | 39.2 | 7.64 |

Die Reduktion mit *n*-BuLi bzw. *tert*-BuLi (in Analogie zur $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ -Synthese) führt zu einer rot-braunen, zähen Flüssigkeit, die im ^{31}P NMR-Spektrum ein Singulett bei -17.9 ppm. Das Produkt besteht somit zum größten Teil aus dem freien depe-Liganden. Möglicherweise ist das gewünschte Produkt $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]$ aufgrund der hohen Elektronendichte am Metallzentrum zu instabil. Ein Metallkomplex konnte nicht isoliert werden.

3.2.1.3 Synthese von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ ^[90]

In 20 mL THF wurden 319 mg (0.580 mmol) $\text{MoBr}_3(\text{thf})_3$ und 2 g Zinkgranalien suspendiert. Die Lösung wurde mit 2.7 mL (1.2 mmol) depe versetzt und 2 Tage lang unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wurde anschließend bis zur Trockne eingengt. Es wurde ein rosafarbener Feststoff erhalten. Dieser wurde in 3 mL THF gelöst und 2 Tage gekühlt aufbewahrt. Der so erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit THF gewaschen. Anschließend wurde das Produkt i. Vak. getrocknet. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 37 mg (10 %).

| | | | | |
|-------------------|----|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% | Br% |
| gefunden: | 0 | 35.6 | 7.25 | 23.9 |
| theoretisch: | 0 | 35.6 | 7.24 | 23.2 |

3.2.2 NMR-Spektroskopie von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$)

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$), welches in Abbildung 3-4 dargestellt ist, ist ein Singulett bei 43.2 ppm sichtbar, denn alle Phosphorkerne des Komplexes haben in Lösung die gleiche chemische Umgebung.

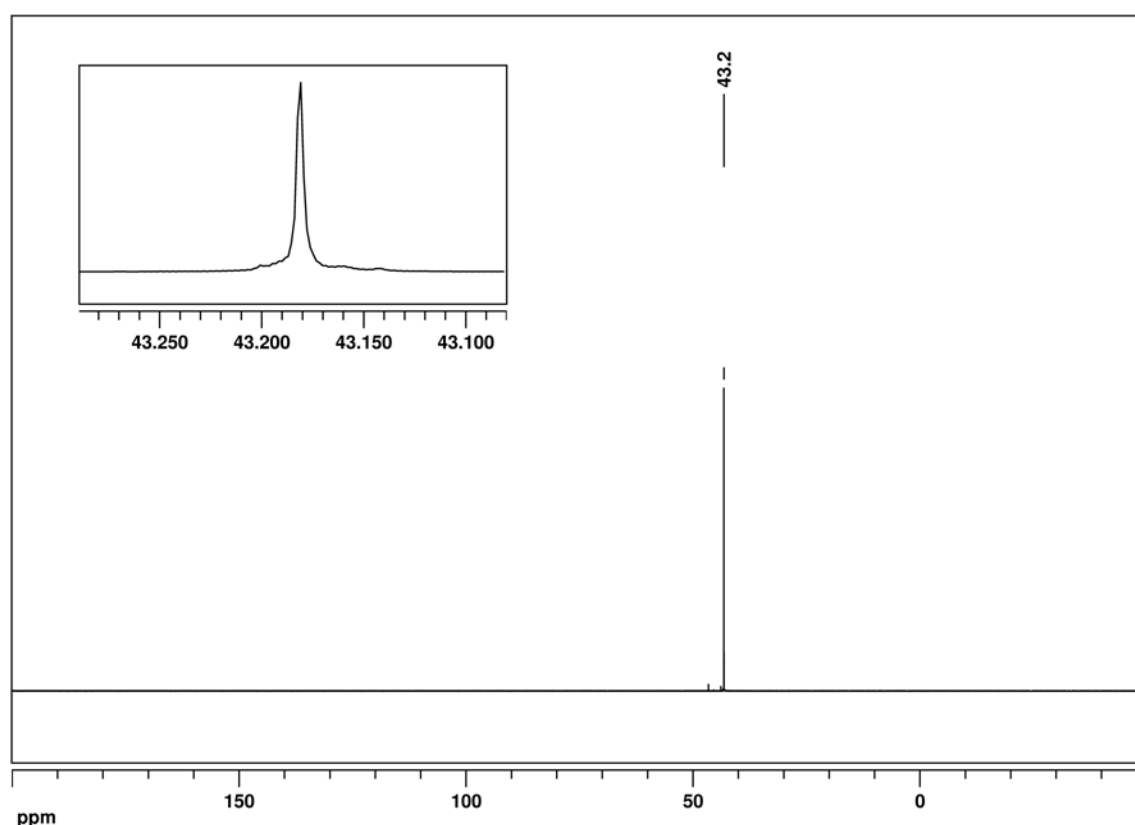


Abbildung 3-4. ^{31}P NMR-Spektrum von ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$) in CD_2Cl_2 .

Das ^1H -NMR-Übersichtsspektrum ist in Abbildung 3-5 unten zu sehen. Alle erwarteten Signale sind zu finden. Bei 3.08 ppm lässt sich ein Doppelduplett erkennen (Signal 1), welches von den vier Protonen an den beiden C^1 -Atomen ($\text{N}(\text{CH}_2)_2$) stammt. Die benachbarten CH_2 -Gruppen liegen bei deutlich höherem Feld bei 1.44 ppm (Signal 2). Die Kopplung der Protonen beider Gruppen ist sowohl im ^1H - ^1H -Cosy (Abbildung 3-6) wie auch an den Kopplungskonstanten ($^3J = 5.5 \text{ Hz}$) zu erkennen. Die beiden Protonen am C^3 -Atom des Alkylhydrazidoliganden verursachen das Signal 3 bei 1.30 ppm. Die 3J -Kopplung zu den

benachbarten CH₂-Gruppen (Signal 2) ist im ¹H-¹H-COSY-Spektrum deutlich zu sehen. Die ⁴J-Kopplung zwischen Signal 3 und Signal 1 sind im ¹H-¹H-COSY-Spektrum noch schwach sichtbar.

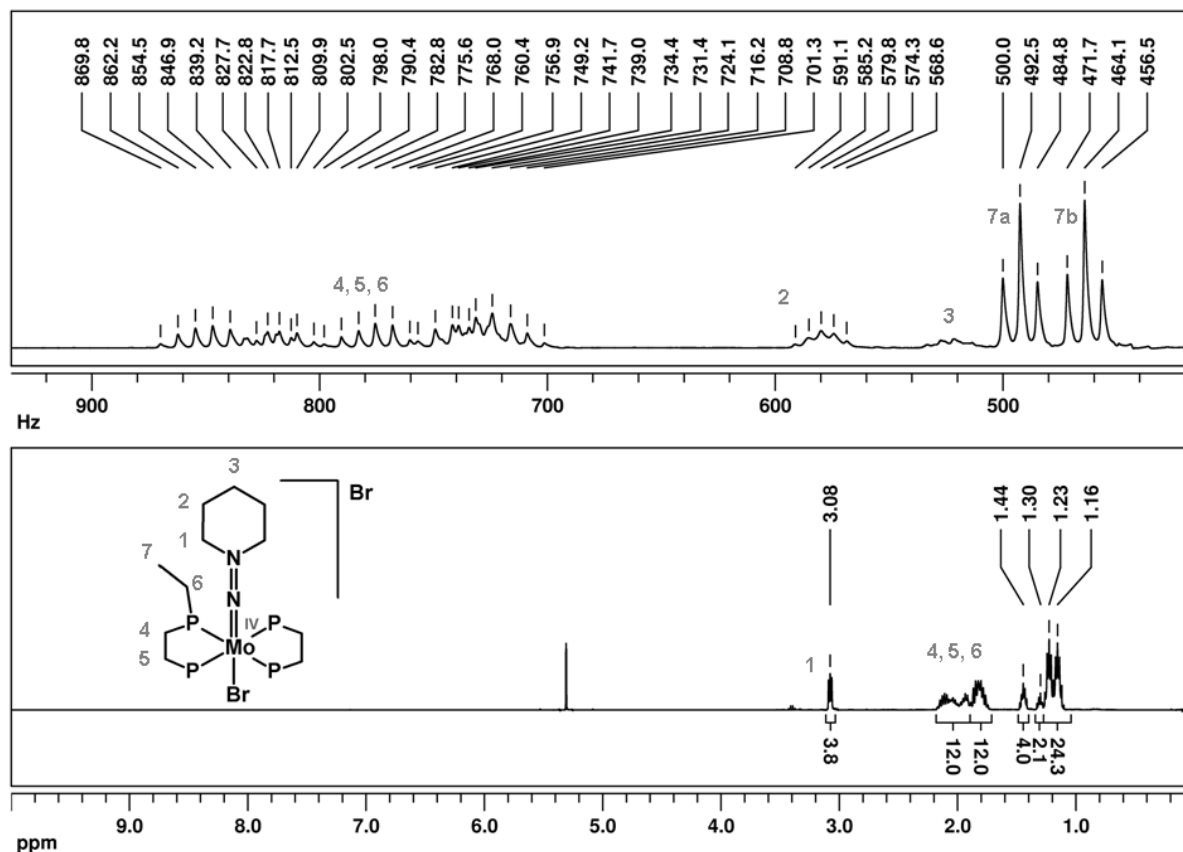


Abbildung 3-5. ¹H-NMR-Spektrum von (A^{Mo}_{depe}) in CD₂Cl₂. Unten: ¹H-Übersichtsspektrum; oben Vergrößerung des ¹H{³¹P}-Spektrums.

Zwischen 2.17 und 1.75 ppm liegen die Signale der 16 PCH₂CH₃-Protonen (Protonen an C⁶-Atomen) und der acht PCH₂CH₂-Protonen (Protonen an C⁴- und C⁵-Atomen) der depe-Liganden. Die CH₃-Gruppen, die zum Alkylhydrazidoliganden orientiert sind, weisen eine andere Verschiebung als die zum Bromidliganden zeigenden. Beide rufen je ein Pseudotripett bei 1.23 und 1.16 ppm mit einer Kopplungskonstante (³J=7.6 Hz) hervor, die auch im Bereich von 2.17 bis 1.75 ppm zu finden ist. Die Signale der 24 CH₂-Protonen im Bereich zwischen 2.20 und 1.70 ppm sind mehrfach aufgespalten und überlagern sich, deshalb ist eine genaue Zuordnung schwierig. In Abbildung 3-7 ist eine Vergrößerung des ¹H-¹H-COSY-Spektrums in diesem Bereich gezeigt. Zwei Signale bei 2.05 und 1.81 ppm (Signal 4 und 5, 8Hs) zeigen keine Kopplung mit den Signalen der CH₃-

Gruppen (Signal 7), diese stammen folglich von den Protonen der PCH_2CH_2 -Brücken. Es ist weiterhin eine Kopplung der Signale bei 2.12 und 1.79 ppm (Signal 6b, 8 Hs). Diese Signale koppeln ebenfalls mit dem Signal 7b. Die gekoppelten Signale bei 1.94 und 1.83 ppm (Signal 6a, 8 Hs) koppeln außerdem mit dem CH_3 -Signal 7a.

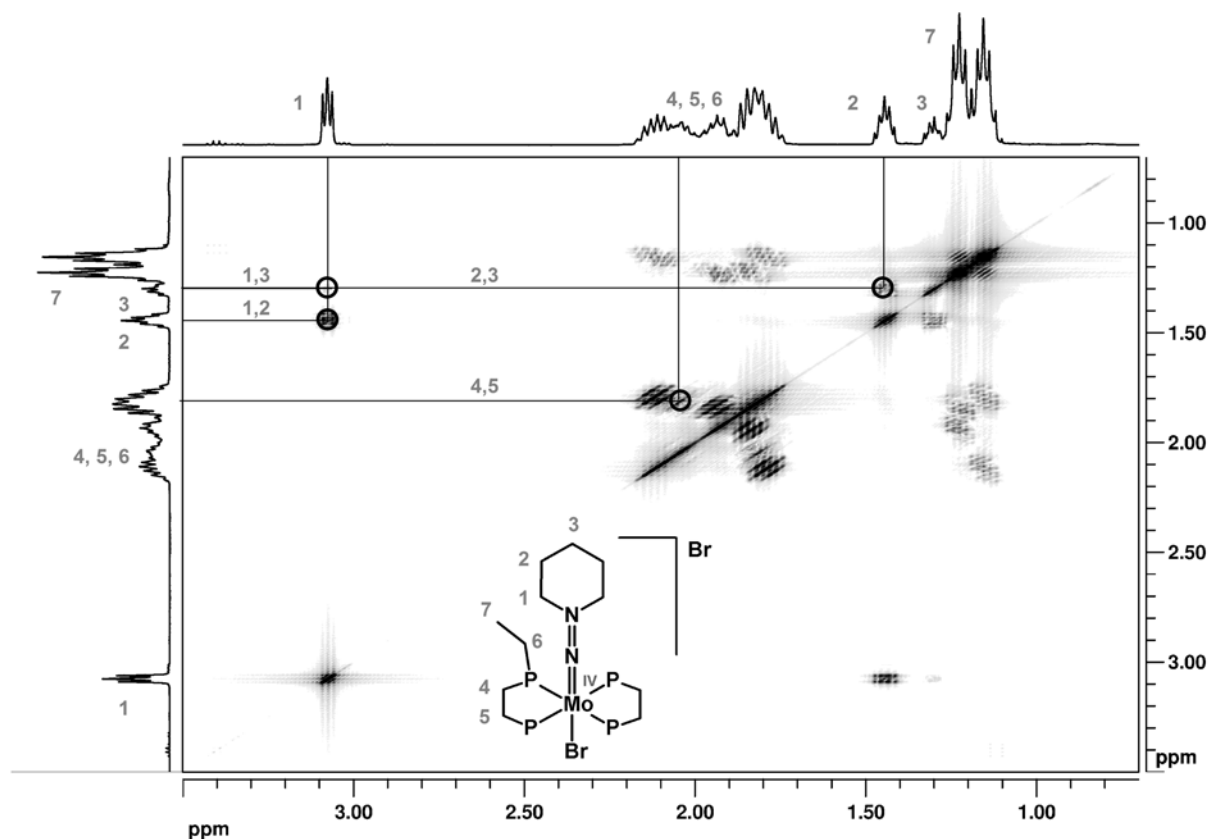


Abbildung 3-6. ^1H - ^1H -Cosy45-Spektrum von $(\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}})$ mit Gradient in CD_2Cl_2 .

Die Zuordnung des ^{13}C -Spektrums (Abbildung 3-8) kann mithilfe des ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrums in Abbildung 3-9 erfolgen. Das Singulett (Signal 1) bei 54.9 ppm wird von den beiden C^1 -Atomen der $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ -Gruppen hervorgerufen. Im 2D-Spektrum ist hier eine Kopplung dieses Signals mit dem ^1H -Signal bei 3.08 ppm zu sehen. Das Signal bei 24.8 ppm (Signal 2) stammt vom C^2 -Atom und zeigt eine Kopplung mit dem Signal der $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ -Gruppe. Das C^3 -Signal der $-\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ -Gruppe erscheint bei 22.2 ppm und im ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrum sieht man eine Kopplung mit dem ^1H -Signal 3. Die Signale 6a und 6b liegen bei 21.5 und 18.9 ppm und sind durch Kopplung mit den ^{31}P -Kernen aufgespalten. Die Kopplung des C^{6b} -Signals mit den ^1H -Signalen (6b) ist deutlich zu erkennen.

Die Kopplung des Signals der C^{6a}-Kerne mit den entsprechenden Protonen überlagert sich mit den Kopplungspeaks des C⁴/C⁵-Signals. Bei 9.1 und 8.0 ppm erscheinen die C⁷-Signale, die mit den CH₃-Protonen koppeln.

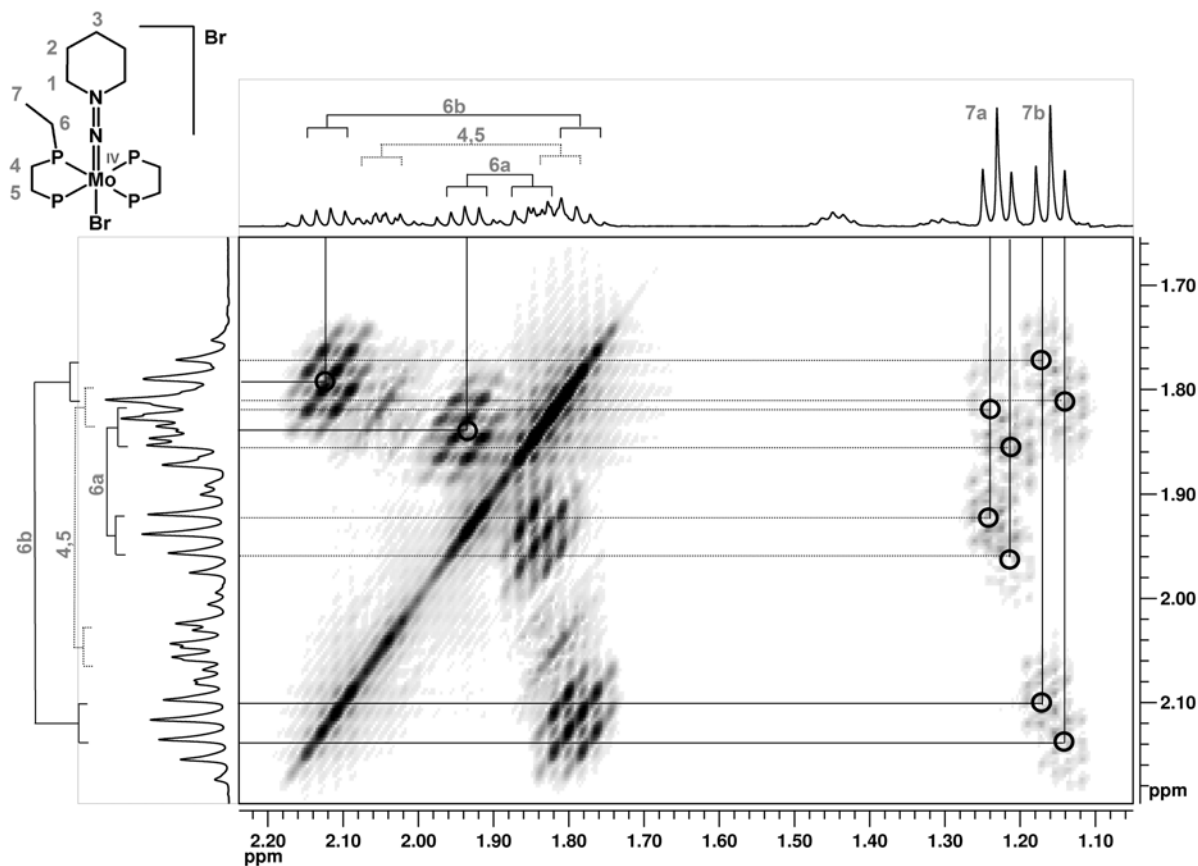


Abbildung 3-7. Ausschnitt aus ¹H-¹H-Cosy45-Spektrum von (A^{Mo}_{depe}) mit Gradient in CD₂Cl₂.

Im ¹³C-DEPT-Spektrum sind ebenfalls diese Signale vorhanden, die CH₂- und CH₃-Gruppen können anhand des Vorzeichens ihrer Fläche unterschieden werden, dies bestätigt die Zuordnung der CH₃-Gruppen zu den Signalen bei 9.1 und 8.0 ppm.

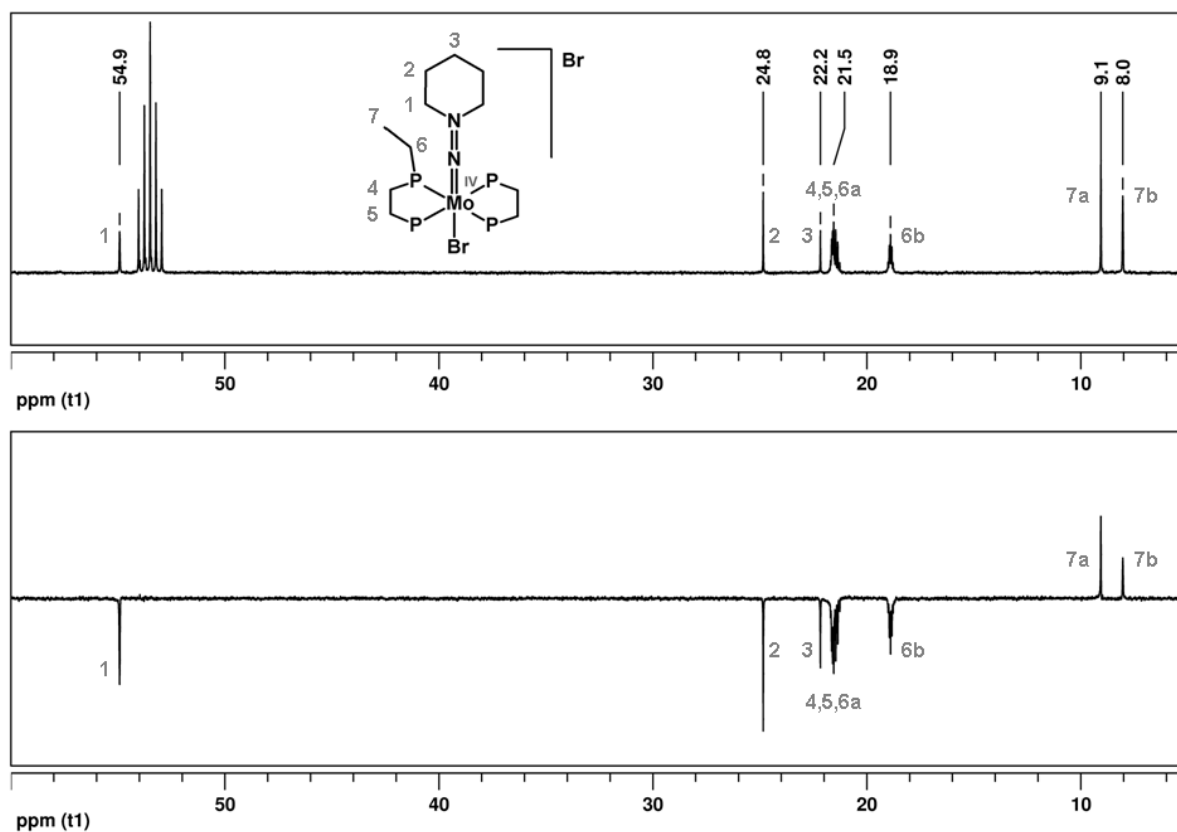


Abbildung 3-8. ^{13}C -NMR von $(\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}})$ in CD_2Cl_2 . $\{^1\text{H}\}$ -CPD(oben) und DEPT135(unten).

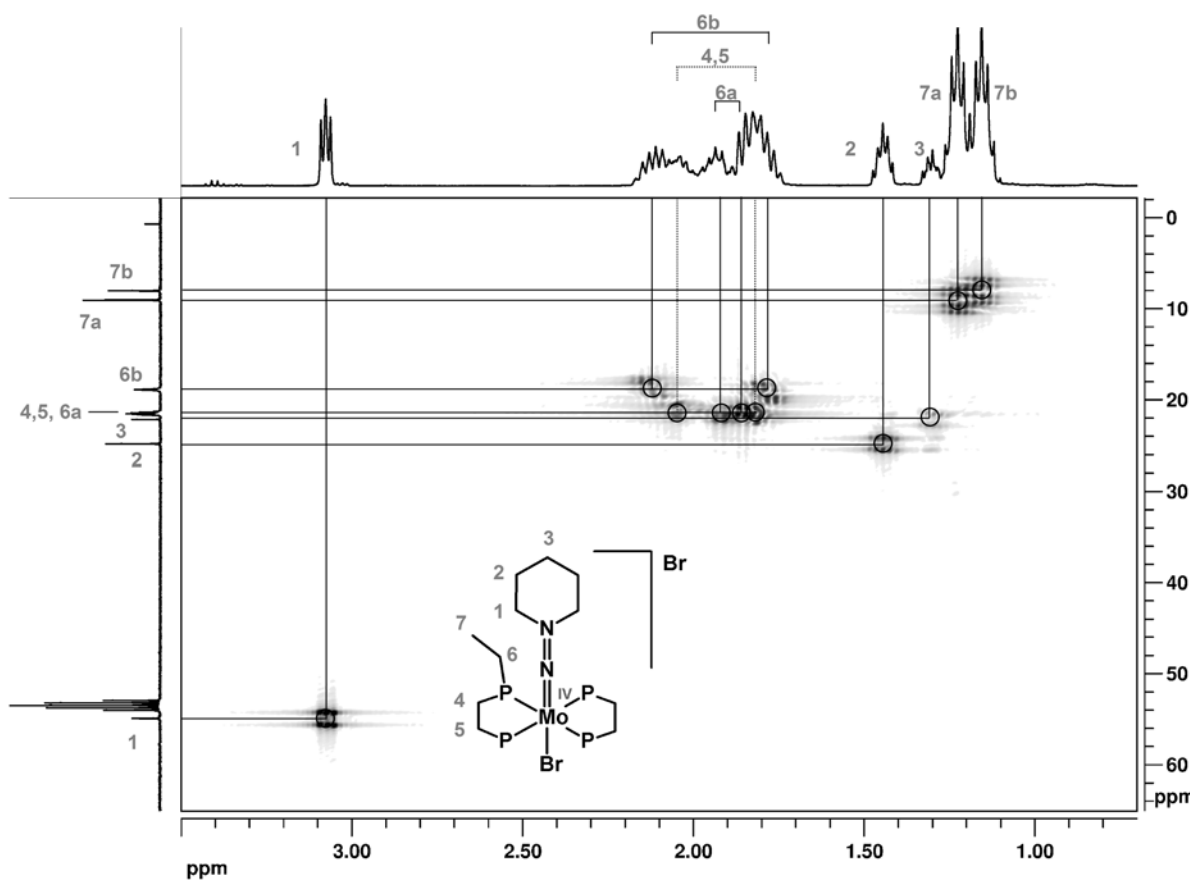
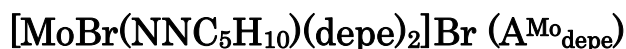


Abbildung 3-9. ^1H - ^{13}C -HMQC-Spektrum von $(\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}})$ in CD_2Cl_2 , 300K.

3.2.3 Schwingungsspektroskopie und Frequenzanalyse von



Wie bereits in Kapitel 3.1.1 für die Komplexe $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$) und $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{dppe})_2]$ durchgeführt wird in diesem Kapitel das IR-Spektrum von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$) mit dem des Komplexes $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ verglichen, um die Schwingungen des Dialkylhydrazidoliganden und besonders die NN-Schwingungen zu identifizieren.

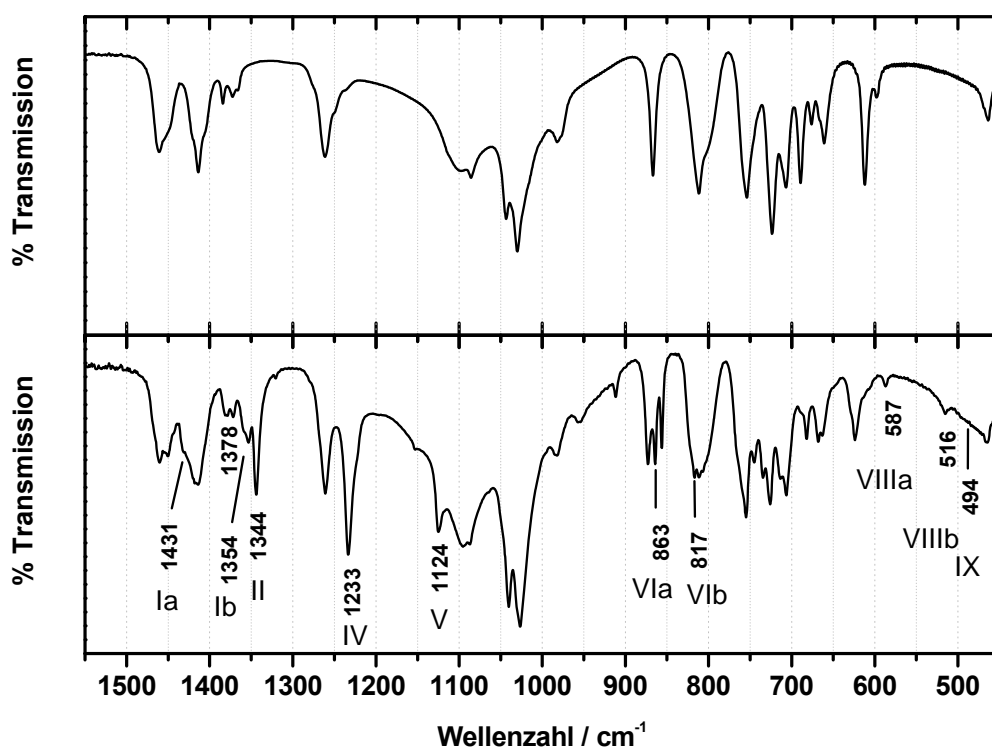


Abbildung 3-10. Vergleich der IR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ (oben) und $\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ (unten) in KBr.

Ein Ausschnitt der MIR-Spektren von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ und $\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ sind in Abbildung 3-10 dargestellt. Ein Vergleich der beiden Spektren zeigt deutliche Ähnlichkeit, aber auch das Hervortreten zusätzlicher Banden im Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$. Diese sind Schwingungen des Alkylhydrazidoliganden zuzuordnen. Im Bereich zwischen $700\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ lassen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Spektren erkennen. In diesem Bereich liegen die $\nu(\text{CP})$ -Schwingungen des Liganden. Anzahl und Frequenz dieser Banden hängt von der Symmetrie des Moleküls ab. In beiden Spektren sind vier verschiedene Banden zu sehen. Im

Spektrum von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ liegen diese bei 690, 676, 660 und 612 cm^{-1} , im Spektrum von $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ bei 682, 668, 664 und 624 cm^{-1} . Im Vergleich dazu liegen im freien $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}$ -Liganden in diesem Bereich drei Banden bei 690($\nu(\text{CP})_{\text{as}}$), 670($\nu(\text{CP})_{\text{as}}$) und 619 cm^{-1} ($\nu(\text{CP})_{\text{s}}$).^[91]

In Tabelle 3-1 sind die experimentellen Schwingungsfrequenzen des Alkylhydrazidoliganden von $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ im Vergleich zu $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ aufgeführt. Weiterhin sind die durch DFT errechneten Frequenzen des Komplexes zusehen. Es wurden hierbei keine strukturellen Vereinfachungen angenommen, nur das Gegenion wurde vernachlässigt. Die dort zugeordneten Schwingungen $\nu_{21}\text{-}\nu_{40}$ entsprechen der Zuordnung nach Horn *et al.*^[73]

Tabelle 3-1. Beobachtete Frequenzen des Alkylhydrazidoliganden von $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ und $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ und theoretische Werte durch DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Schwingungscharakter | beobachtete Frequenzen in cm ⁻¹ | | | | DFT A ^{Mo_{depe}} |
|-------|---|--|-------|--------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| | | A ^{Mo_{dpe}} | | A ^{Mo_{depe}} | | |
| | | IR | Raman | IR | Raman | |
| Ia | ν(NN) + ν ₁₂ :ν(NN) ¹ | 1412 | 1421 | 1431/ 1378 | 1431/ 1378 | 1449 |
| Ib | ν(NN) + ν ₁₂ :ν(NN) ¹ | 1412 | 1421 | 1354 | 1352 | 1448 |
| II | ν ₂₁ + ν(NN) + ν(CN) | 1353 | 1352 | 1344 | 1344 | 1399 |
| III | ν ₂₄ + ν(NN) + ν(CN) _{as} | - | - | - | 1263 | 1263 |
| IV | ν ₂₅ + ν(NN):ν(NN) ² | 1234 | 1237 | 1233 | 1233 | 1266 |
| V | ν ₂₈ + ν(NN):ν(NN) ³ | 1123 | 1122 | 1124 | 1122 | 1154 |
| VIa | ν ₃₅ + ν(MoN) | 855 | 862 | 863 | 863 | 885 |
| VIb | ν ₃₈ + ν(MoN) | 812 | 815 | 817 | 817 | 827 |
| VIIIa | δ ^{ip} (MoNN) | 592 | - | 587 | - | 584 |
| VIIIb | δ ^{oop} (MNN) | 513 | - | 516 | 514 | 522 |
| IX | ν ₄₀ + ν(MoN) | 497 | 499 | 494 | 494 | 498 |

Die NN-Streckschwingung ist durch eine starke Kopplung mit verschiedenen Schwingungen des Piperidinrings in vier Banden aufgespalten. Die Banden Ia, Ib, IV und V sind hauptsächlich durch $\nu(\text{NN})$ geprägt; doch auch die Banden II und III tragen $\nu(\text{NN})$ -Charakter. Die Banden Ia und Ib sind wenig intensiv und überlagern sich mit den CH-Biegeschwingungen des depe-Liganden bei 1460 und 1414 cm^{-1} . In diesem Bereich tauchen fünf schwache Banden zusätzlich zu den im Spektrum von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ sichtbaren auf: 1450, 1430, 1418, 1379 und 1353 cm^{-1} . Errechnet wurden nur zwei Banden bei 1449 und 1448 cm^{-1} . Diese beinhalten im depe-Komplex jedoch nicht wie angegeben $\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$ -Charakter, der von dem Piperidinring herrührt. Vielmehr sind diese Banden Kombinationen

der $\nu(\text{NN})$ -Schwingung mit $\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$ -Schwingungen der depe-Liganden. Die Bezeichnung, die für den dppe-Komplex getroffen wurde, wurde jedoch der Übersichtlichkeit wegen beibehalten. Weiterhin wurde in diesem Bereich eine Vielzahl von $\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$ -Schwingungen der depe- und Piperidinliganden ohne $\nu(\text{NN})$ -Beteiligung ermittelt. Durch die Kopplung der $\nu(\text{NN})$ -Schwingung an die $\delta(\text{HCH})_{\text{sc}}$ -Schwingungen und die Vielzahl der Biegeschwingungen kann hier die Zuordnung der $\nu(\text{NN})$ -Schwingung nicht mit absoluter Sicherheit getroffen werden.

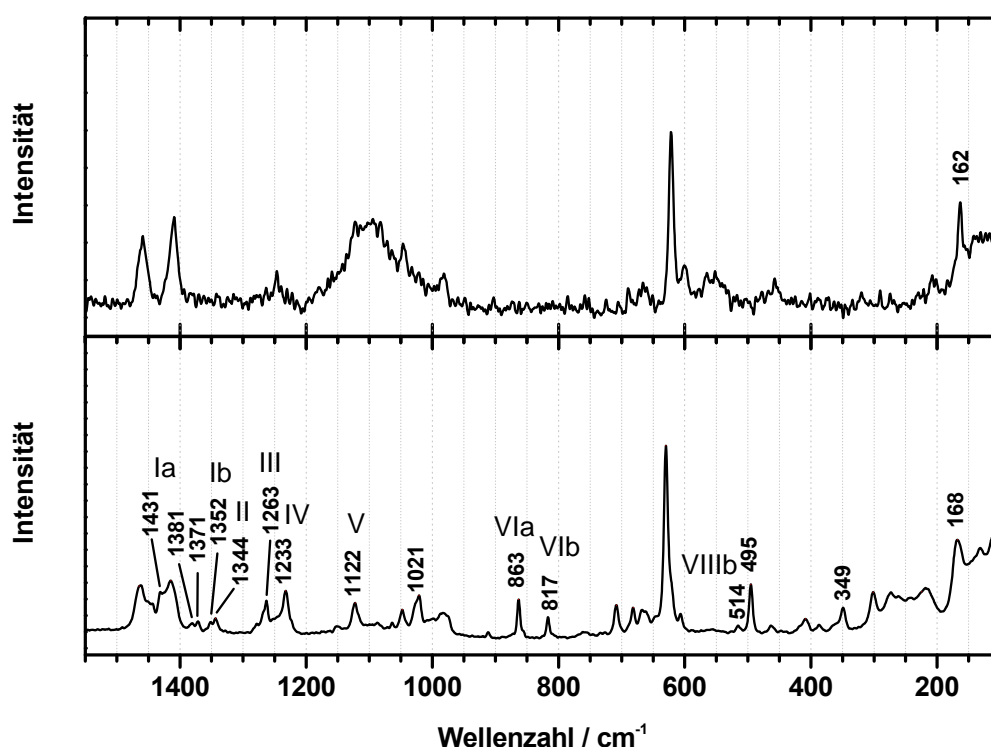


Abbildung 3-11. Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ and $(\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}})$.

Intensiv und gut sichtbar ist dagegen die Bande II bei 1344 cm⁻¹, die hauptsächlich von der Wippschwingung ν_{21} geprägt ist und deren Frequenz durch die quantenchemischen Rechnungen auf 1388 cm⁻¹ berechnet wird. Ebenso deutlich tritt die Bande IV bei 1233 cm⁻¹ hervor; sie hat vor allem $\delta(\text{HCH})$ -Drehschwingungscharakter und wird auf 1266 cm⁻¹ berechnet. Die Bande III wird wie in den Mo/W-dppe-Komplexen nicht beobachtet. Bei 1124 cm⁻¹ ist eine weitere intensive Bande (Bande V) zu sehen. Auch diese ist der $\nu(\text{NN})$ -Schwingung zuzuordnen. Es sind weiterhin zwei zusätzliche Banden bei 863 und 856 cm⁻¹ sichtbar. In diesem Bereich wird laut DFT-Rechnungen die Bande VIa

erwartet, die sich aus $\nu(\text{CC})$, $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{MoN})$ ergibt. Bei 817 cm^{-1} ist die Bande VIb zu sehen, die sich mit anderen Banden überlagert. Die $\delta^{\text{ip}}(\text{MoNN})$ -Bande (Bande VIIIa) ist bei 587 cm^{-1} , die $\delta^{\text{oop}}(\text{MoNN})$ -Bande (Bande VIIIb) bei 516 cm^{-1} zu sehen. Die $\delta(\text{CCC})/\delta(\text{HCH})_{\text{rock}}$ -Schwingung, die mit der $\nu(\text{MoN})$ -Schwingung gekoppelt ist, (Bande IX) ist nur als sehr breite Erhebung bei 494 cm^{-1} sichtbar.

Die Ramanspektren von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ und $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ sind in Abbildung 3-11 gezeigt. Auch im Ramanspektrum von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ finden sich vier Banden im Bereich von 1500 bis 1350 cm^{-1} , die im Spektrum von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ nicht zu sehen sind. Diese sind wie die IR-Banden schwach, was die Zuordnung erschwert. Die im IR-Spektrum intensive Bande II bei 1344 ist im Ramanspektrum ebenfalls sehr schwach. Dafür tritt eine neue Bande bei 1263 cm^{-1} hervor, die auch in den Spektren von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ und $\mathbf{A}^{\text{W}}_{\text{dppe}}^{[73]}$ angedeutet ist. Die DFT-Rechnungen ermitteln die Bande III (eine HCH-Drehschwingung des Piperidinrings kombiniert mit $\nu(\text{NN})$ und $\nu(\text{CN})_{\text{as}}$) bei $1276/1262\text{ cm}^{-1}$. Vermutlich handelt es sich bei der beobachteten Bande um diese. Im IR-Spektrum ist diese Bande verdeckt. Die $\nu(\text{NN})$ -Banden IV und V dagegen sind in IR- und Ramanspektrum deutlich bei 1233 und 1122 cm^{-1} zu erkennen. Die $\nu(\text{MoN})$ -Banden VIa und VIb sind im Raman- weitaus besser zu erkennen als im IR-Spektrum. Das Auftreten der Bande bei 863 cm^{-1} im Ramanspektrum von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ zeigt, dass es sich dabei um die Bande IV handelt und sich die IR-Bande im Spektrum von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ bei 867 cm^{-1} im Spektrum von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ auf 873 cm^{-1} verschiebt. Die Bande VIb erscheint im Ramanspektrum bei 817 cm^{-1} . Die $\delta^{\text{ip}}(\text{MoNN})$ -Schwingung VIIIa, die im Raman bei 587 cm^{-1} zu sehen ist, taucht im Ramanspektrum nicht auf. Die $\delta^{\text{oop}}(\text{MoNN})$ -Schwingung VIIIb ist als kleine Bande bei 514 cm^{-1} sichtbar. Die Bande IX ist sehr deutlich bei 495 cm^{-1} zu sehen. Die $\nu(\text{Mo-Br})$ -Schwingung stimmt in beiden Verbindungen in etwa überein; in $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ liegt sie mit 168 cm^{-1} geringfügig höher als in $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ mit 161 cm^{-1} . Die Zuordnung dieser Schwingung erfolgte durch den Vergleich von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{depe})_2]$. In letzterem ist diese Schwingung nicht zu finden; stattdessen erscheint die Mo-Cl-Streckschwingung bei 260 cm^{-1} .

3.2.4 UV/Vis-Spektroskopie und elektronische Struktur von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$)

Das optische Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ ist in Abbildung 3-12 oben zu sehen. Zum Vergleich ist in dieser Abbildung unten das UV/Vis-Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ abgebildet. Das Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ zeigt fünf Banden im Bereich zwischen 200 und 800 nm und somit eine mehr als im Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ (siehe Kapitel 3.1.2): Sichtbar sind zwei schwach ausgeprägte bei 446 und 556 nm und zwei Banden höherer Intensität bei etwa 318 und 266 nm, weiterhin eine Bande, die als Schulter der weit im hochfrequenten UV-Bereich liegenden Bande bei 220 nm erscheint. Die Lage der Banden wurde durch die Anpassung mit Gauss-Funktionen ermittelt. Der HOMO-LUMO-Übergang liegt mit 556 nm bei kleiner Wellenzahlen als der entsprechende Übergang in $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$.

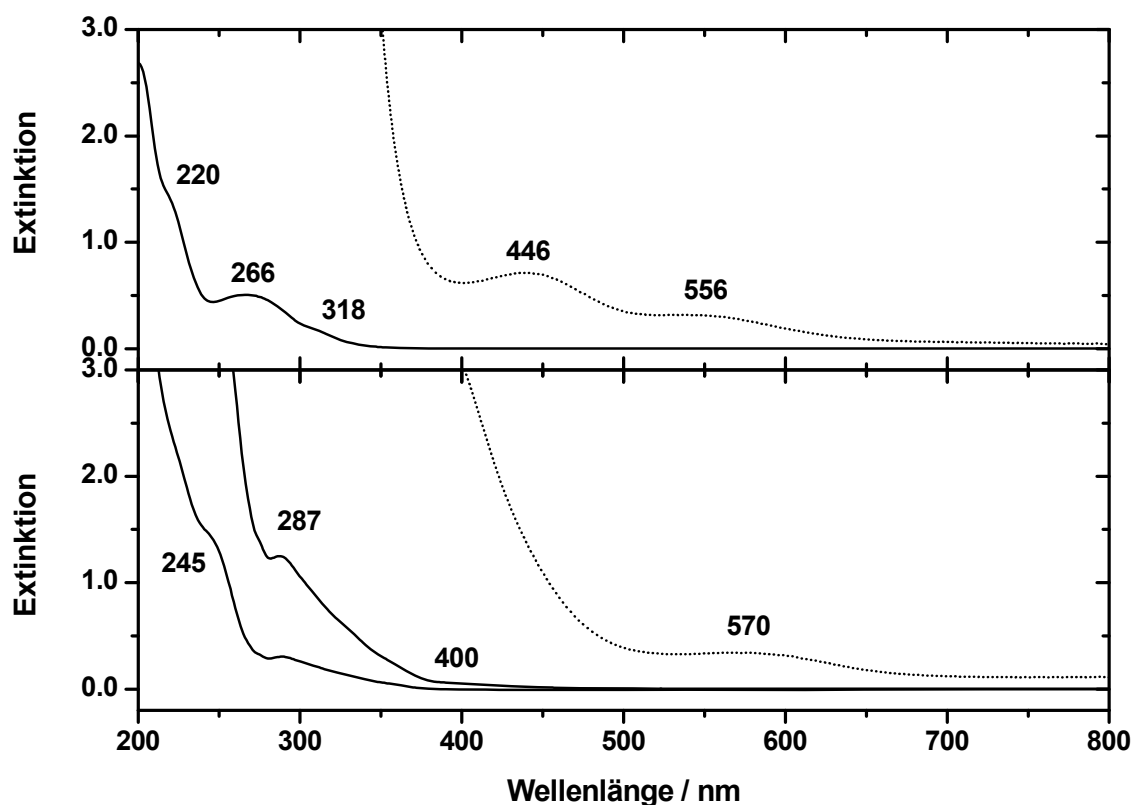


Abbildung 3-12. Vergleich der UV/Vis-Spektren von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ (oben) und $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ (unten). Oben: Durchgezogene Linie: 0.05 mmolL⁻¹; gepunktete Linie: 1 mmolL⁻¹ · 10. Unten: durchgezogene Linie: 0.02 mmolL⁻¹ · 2.5; gestrichelte Linie: 0.2 mmolL⁻¹; gepunktete Linie: 0.5 mmolL⁻¹ · 20.

Die Spektren zeigen deutliche Übereinstimmungen mit denen des Hydrazido-komplexes $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$, welcher ebenfalls zwei intensive Banden bei 296 und 320 nm aufweist, sowie zwei Banden geringer Intensität bei 398 und 530 nm.^[71] Im kurzwelligen Bereich schließen sich weitere Charge-Transfer-Banden an. Vermutlich handelt es sich bei der Schulter bei 220 nm um einen $\text{Mo} \rightarrow \text{Phosphin}$ -Übergang, welcher in dppe-Komplexen bei 380-320 nm zu finden ist.^[84, 85] In depe-Komplexen sind diese Übergänge aufgrund des geringeren π -Akzeptorvermögens des Liganden zu höherer Energie verschoben ist.

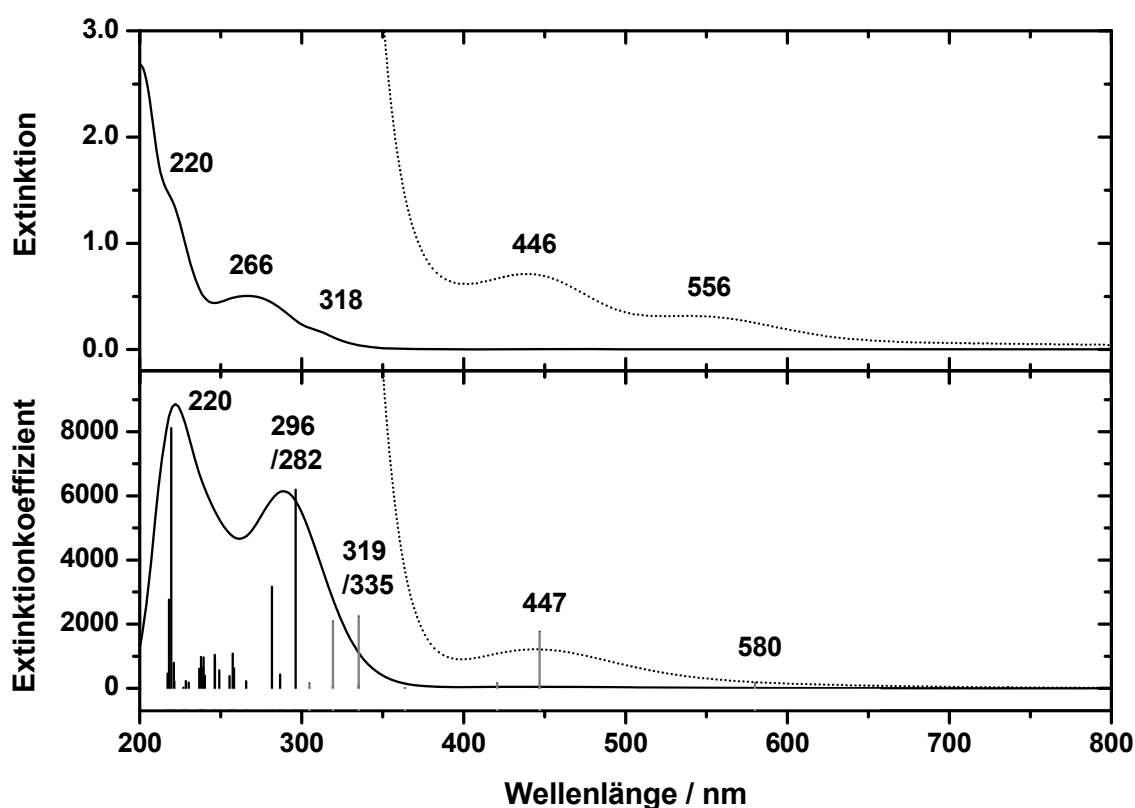


Abbildung 3-13. Oben: UV/Vis-Spektrum von $\text{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ in Acetonitril. Durchgezogene Linie: 0.05 mmolL^{-1} ; gepunktete Linie: 1 mmolL^{-1} . 10. Unten: durchgezogene Linie: mittels DFT errechnetes UV/Vis-Spektrum mit Übergangsenergien; gepunktete Linie: errechnetes Spektrum $\cdot 25$ mit grauen Balken.

Theoretische Betrachtung und Zuordnung

Zur besseren Interpretation der UV/Vis-Spektren wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt, diese ergaben das Molekülorbitalschema in Abbildung 3-14. Die für die optische Spektroskopie relevanten Molekülorbitale <163> bis <169> sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. Das HOMO (<165>) ist das d_{xy} -Orbital mit

84% Mo-Charakter. Die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale sind in Linearkombinationen mit p(N)-Orbitalen des Hydrazidoliganden zu finden. Bindende Kombinationen liegen unterhalb des HOMOs ($<157>$ und $<164>$). Das energetisch betrachtet direkt unterhalb des HOMOs liegende Orbital ist das $\pi^*_{v_d_{xz}}$. Die antibindenden Kombinationen $d_{yz_}\pi^*_h$ und $\pi^*_{v_d_{xz}}$ liegen oberhalb des HOMOs, wobei das $d_{yz_}\pi^*_h$ -Orbital das LUMO darstellt. Darüber sind die Linearkombinationen $d_{z^2_}p(\text{Mo})$ und $d_{x^2-y^2_}p(\text{P})$ zu finden. Unterhalb dieser Orbitale liegt eine Linearkombination aus p(Br)- und p(P)-Orbitalen.

Tabelle 3-2. Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu den Molekülorbitalen $<163>$ bis $<169>$ im mittels DFT optimierten Komplex $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]^+$.

| Nr | MO | Energie /a.u. | % d(Mo) | % p(Mo) | % Mo | % p(N $_{\alpha}$) | % p(N $_{\beta}$) | % Pip | %P | % p(Br) |
|-----|----------------------------|---------------|---------|---------|------|---------------------|--------------------|-------|----|---------|
| 163 | p(Br)_p(P) | -0.322 | 2 | 2 | 4 | 2 | 1 | 3 | 26 | 54 |
| 164 | $\pi^*_{v_d_{xz}}$ | -0.305 | 27 | - | 27 | 9 | 26 | 39 | 2 | 22 |
| 165 | d_{xy} | -0.284 | 84 | - | 84 | - | - | 0 | - | - |
| 166 | $d_{yz_}\pi^*_h$ | -0.146 | 60 | - | 60 | 22 | - | 24 | 4 | 2 |
| 167 | $\pi^*_{v_d_{xz}}$ | -0.131 | 38 | 4 | 42 | 30 | 9 | 43 | 3 | 2 |
| 168 | $d_{z^2_}p(\text{Mo})$ | -0.106 | 30 | 25 | 57 | 1 | 1 | 2 | 14 | 10 |
| 169 | $d_{x^2-y^2_}p(\text{P})$ | -0.087 | 49 | 3 | 52 | - | - | 0 | 32 | - |
| 173 | p(P) | -0.051 | - | 2 | 2 | - | - | - | 61 | - |

Es werden für das UV/Vis-Spektrum vier Ligandenfeldübergänge errechnet: ein schwacher bei 580 nm, er wird dem Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{yz_}\pi^*_h$ zugeordnet und ein zweiter intensiverer bei 447 nm ($d_{xy} \rightarrow \pi^*_{v_d_{xz}}$). Letzterer entspricht vermutlich durch den starken p-Charakter des $\pi^*_{v_d_{xz}}$ -Orbitals eher den Auswahlregeln und ist aus diesem Grund intensiver. Ein weiterer LF-Übergang wird auf 364 nm ermittelt; diesem wird jedoch keine Intensität zugeschrieben. Der vierte LF-Übergang ($d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2_}p(\text{Mo})$) bei 335 nm hingegen soll laut DFT-Rechnungen ebenfalls eine verhältnismäßig hohe Intensität besitzen, denn auch hier kommt es zu starken Beimischungen von p(Mo)- und p(P)-Orbitalen. Ein LMCT-Übergang bei 319 nm ist von eher geringer Intensität. Ein intensiver CT-Übergang ist bei 296 nm zu finden. Dieser bildet mit einem weiteren bei 282 nm eine Bande hoher Intensität. Diese Bande ergibt sich also zum einen aus einem Übergang aus einer bindenden Kombination von d_{xz} mit den p-Orbitalen der N-Atome und zum zweiten aus diesem besetzten Orbital in das höher liegende d_{z^2} -

Orbital. Darauf folgen 17 CT-Übergänge geringerer Intensität und dem Übergang mit der höchsten errechneten Intensität bei 220 nm, einem MLCT ($d_{xy} \rightarrow p(P)$). Der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang im Spektrum von A^{Mo}_{depe} ist somit im Vergleich zum theoretischen Spektrum mehr als 20 nm blauverschoben. Der zweite Ligandenfeldübergang $d_{xy} \rightarrow \pi^*_{d_{xz}}$ errechnet sich exakt dort, wo er im Spektrum zu finden ist und die Intensität ist in beiden Spektren deutlich höher als der HOMO \rightarrow LUMO-Übergang. Die Bande bei etwa 318 nm, die nur als Schulter sichtbar ist, wird von einem LMCT-Übergang ($p(Br)_{p(P)} \rightarrow d_{yz} \pi^*_h$) verursacht. Die Lage stimmt völlig mit dem errechneten überein. An dieser Bande könnte jedoch auch der LF-Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2} p(Mo)$ beteiligt sein. Die intensive Bande bei 266 nm ist eine LMCT-Bande, die den Übergängen $\pi^*_v \rightarrow d_{xz}$ und $\pi^*_v \rightarrow d_{z^2}$ zuzuordnen ist und die auf etwas höhere Wellenlängen berechnet wird. Die Schulter bei 220 nm stammt von einem MLCT-Übergang aus dem besetzten d_{xy} -Orbital in ein unbesetztes $\pi^*(p(P))$ -Orbital. Diese Bande stimmt exakt mit den Berechnungen überein und ist charakteristisch für *depe*-Komplexe.

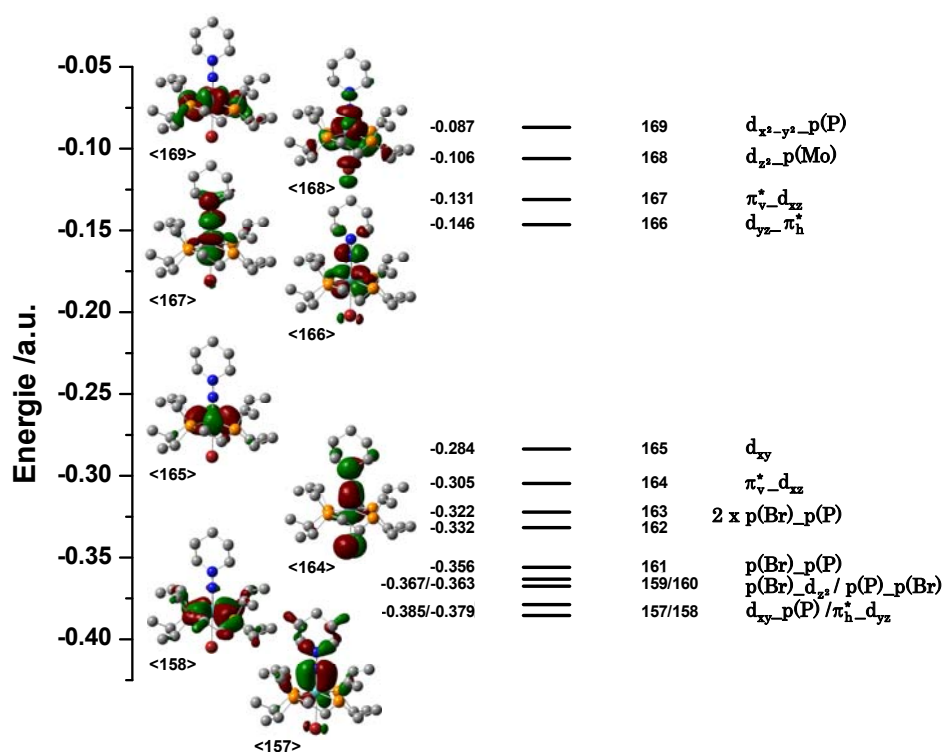


Abbildung 3-14. MO-Schema von A^{Mo}_{depe} . Die MO-Energien und -geometrien wurden durch DFT-Rechnungen erhalten.

Tabelle 3-3. Durch TDDFT-Rechnungen ermittelte elektronische Übergänge im Komplex **AMo_{depe}**.

| Übergang Nr. | Wellenlänge/nm | Oszillatorstärke | beteiligte Orbitale | | |
|--------------|----------------|-------------------|--|---|-----------------------------------|
| 1 | 580 | 0.0001 | $d_{xy}<165>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.67 | LF |
| 2 | 447 | 0.0011 | $d_{xy}<165>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ | 0.68 | LF |
| 3 | 421 | 0.0001 | $\pi^*_{v_}d_{xz}<164>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.67 | LMCT Pip $\rightarrow d_{yz}$ |
| 4 | 364 | 0.0000 | $d_{xy}<165>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)?<168>$ $d_{xy}<165>\rightarrow d_{x^2-y^2_}p(P)<169>$ | 0.52 0.45 | LF |
| 5 | 335 | 0.0014 | $d_{xy}<165>\rightarrow d_{x^2-y^2_}p(P)<169>$ $d_{xy}<165>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)<168>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.50 -0.36 -0.20 0.20 | LF |
| 6 | 319 | 0.0013 | $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $d_{xy}<165>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)<168>$ $d_{xy}<165>\rightarrow d_{x^2-y^2_}p(P)<169>$ $p(Br)_p(P)<162>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.55 -0.28 0.21 -0.16 -0.13 | LMCT Br $\rightarrow d_{yz}$ |
| 7 | 305 | 0.0001 | $p(Br)_p(P)<162>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.68 0.12 | LMCT Br $\rightarrow d_{yz}$ |
| 8 | 296 | 0.0963 | $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)<168>$ $\pi_h^*_{_}d_{yz}<157>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $p(Br)_p(P)<161>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.45 0.29 -0.26 0.22 -0.17 -0.12 | LMCT Pip $\rightarrow d_{xz}$ |
| 9 | 287 | 0.0067 | $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)?<168>$ | 0.53 0.44 | LMCT Br $\rightarrow d_{xz}$ |
| 10 | 282 | 0.0493 | $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)?<168>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $\pi_h^*_{_}d_{yz}<157>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ $p(Br)_p(P)<161>\rightarrow d_{yz_}\pi_h^*<166>$ | 0.47 -0.36 -0.21 0.16 0.13 0.12 | LMCT Pip $\rightarrow d_{z^2}$ |
| 11-27 | 266-221 | 0.0003- 0.0168 | verschiedene LMCT-Übergänge | | hauptsächl. LMCT |
| 28 | 220 | 0.1262 | $d_{xy}<165>\rightarrow p(P)<173>$ $p(Br)_p(P)<163>\rightarrow d_{x^2-y^2_}p(P)<169>$ $d_{xy}<165>\rightarrow p(P)_p(Mo)<174>$ $p(P)_p(Br)<159>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ $\pi_v^*_{_}d_{xz}<164>\rightarrow p(Mo)<170>$ $d_{xy}<165>\rightarrow p(Mo)_p(P)<172>$ $\pi_h^*_{_}d_{yz}<157>\rightarrow d_{z^2_}p(Mo)<168>$ $\pi_h^*_{_}d_{yz}<157>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ | 0.37 0.36 0.31 -0.14 0.12 0.12 0.10 0.10 | MLCT |
| 29 | 218 | 0.0430 | $d_{xy}<165>\rightarrow p(P)_p(Mo)<174>$ | | MLCT |
| 30 | 217 | 0.0071 | $d_{xy}_p(P)<158>\rightarrow \pi_v^*_{_}d_{xz}<167>$ | | |

3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen an

$[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$)

Im Cyclovoltammogramm (Abbildung 3-15, links) von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ ist ein irreversibler Reduktionspeak bei -2.37 V vs. Fc^+/Fc (Lit.: -2.41 V (THF/ NBu_4BF_4 , 300 mVs^{-1})^[13]) sichtbar. Die Reoxidation der entstandenen Spezies findet bei -1.95 V statt. Das Reduktionspotential von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ ist somit niedriger als das des dppe-Komplexes (-2.08 V, siehe Kapitel 3.1.3), da die Elektronendichte im depe-Komplex höher ist bzw. die zusätzliche Elektronendichte von dppe-Liganden besser stabilisiert wird. Aus denselben Gründen geschieht die anschließende Reoxidation der depe-Spezies ebenfalls bei niedrigeren Potentialen. Diese Reoxidation ist irreversibel. Erst bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten (1000 mVs^{-1}) lässt sich eine Reversibilität erkennen (siehe Abbildung 3-15, rechts). Im Gegensatz dazu ist der Reoxidationspeak im CV von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ auch bei Vorschubgeschwindigkeiten von 100 mVs^{-1} reversibel (siehe Kapitel 3.1.3, Abbildung 3-2).

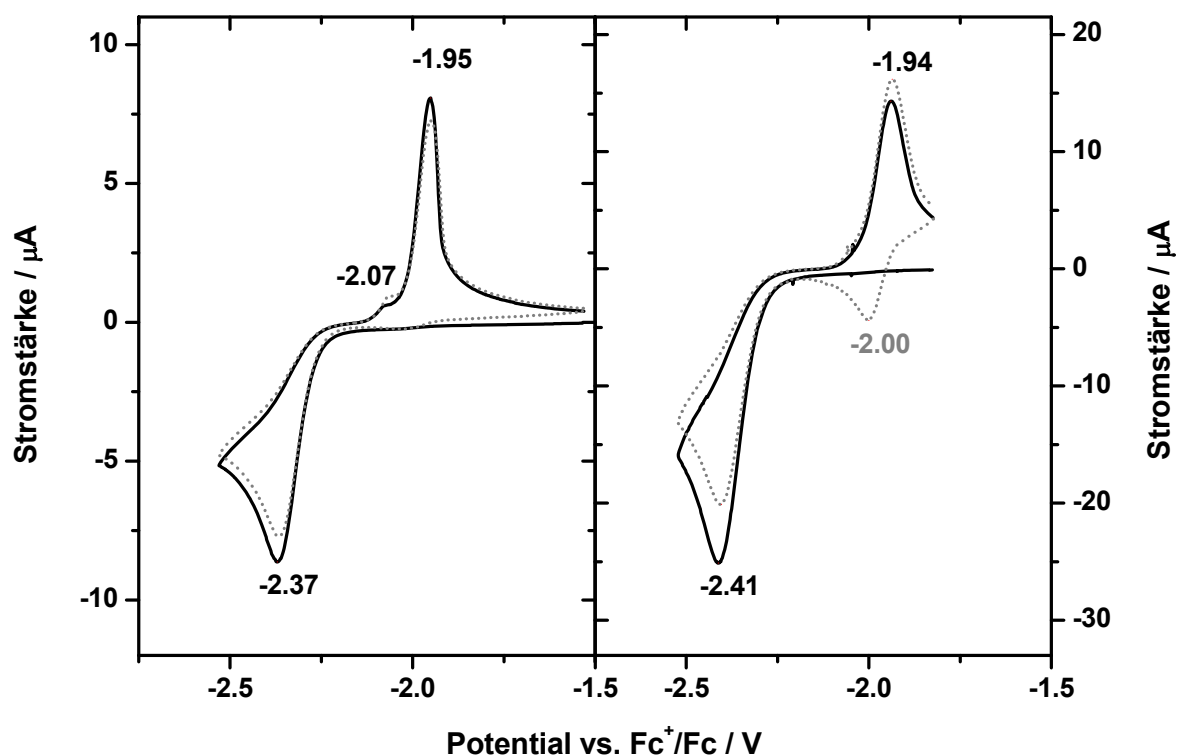


Abbildung 3-15. CVs von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ in zwei Zyklen. Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs^{-1} (links); Vorschubgeschwindigkeit: 1000 mVs^{-1} (rechts).

Das primäre Reoxidationsprodukt ist also im Falle des dppe-Komplexes wesentlich langlebiger als die entsprechende depe-Spezies. In den CVs von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ ist weiterhin ein zweiter Reoxidationspeak bei ca. -2.07 V zu sehen, der auf die Entstehung einer weiteren Verbindung während der Reduktion schließen lässt. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten (1000 mVs^{-1}) ist dieser Peak nicht zu sehen. Besonders groß wird diese Peakhöhe, wenn vor Messbeginn 15 s bei -2.45 V reduziert und anschließend der Zyklus bei diesem Potential mit einer Vorschubgeschwindigkeit von nur 50 mVs^{-1} gestartet wird, wie in Abbildung 3-16 gezeigt.

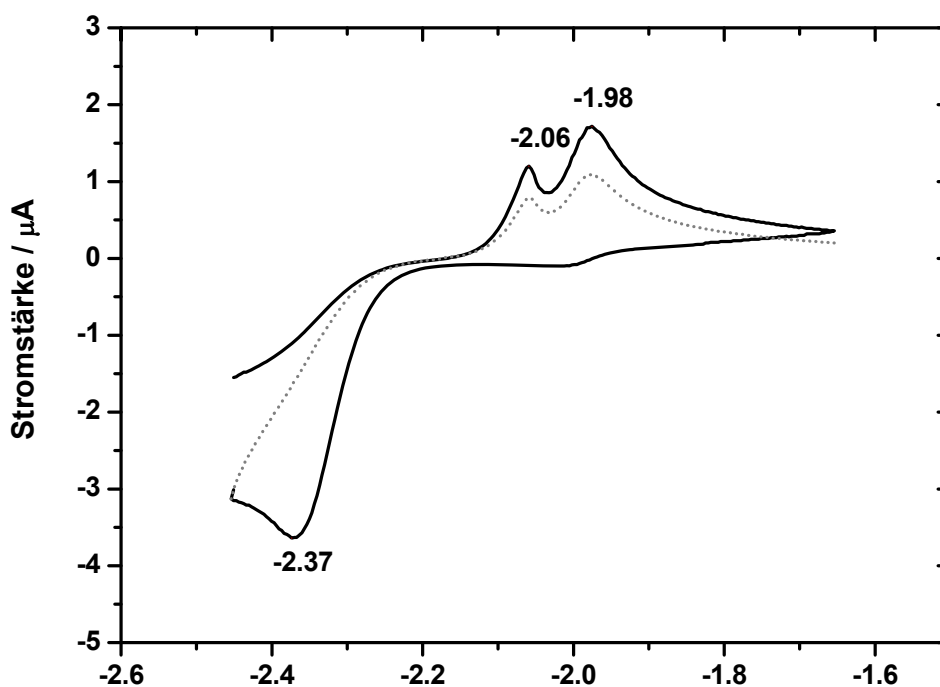
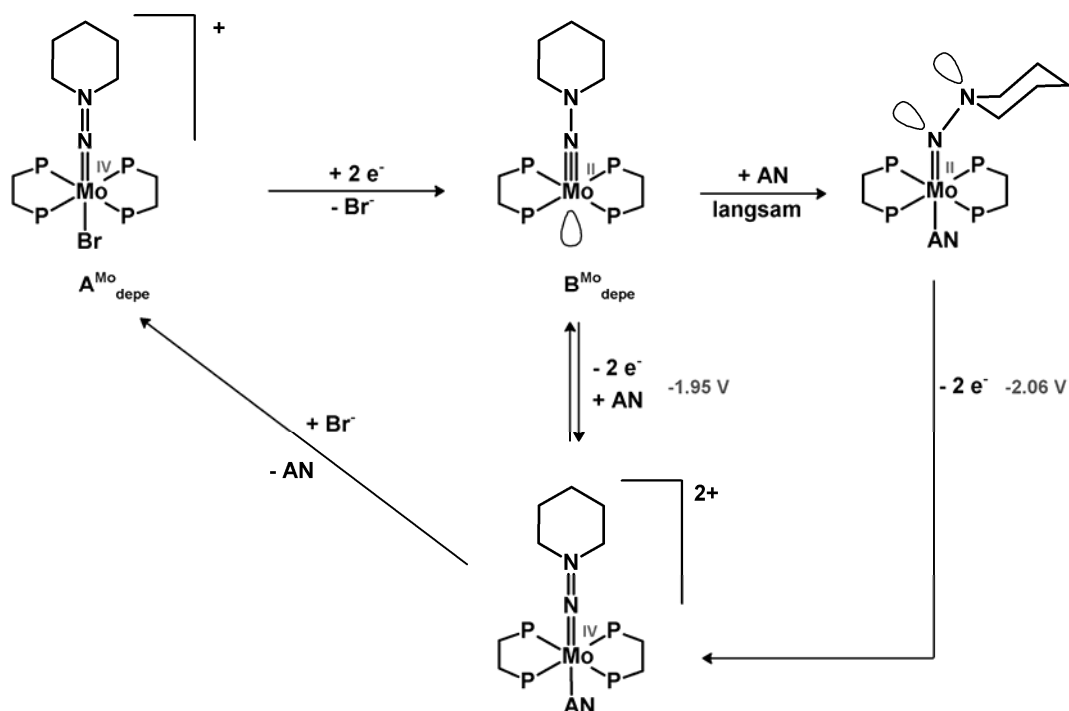


Abbildung 3-16. CV von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ nach 15 s Equilibrirung bei -2.45 V. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs^{-1} .

Dies zeigt, dass zuerst eine Spezies entsteht, die bei -1.95 V oxidiert wird, mit der Zeit daraus jedoch eine Verbindung wird, die schon bei -2.07 V oxidierbar ist. Das Reaktionschema des CVs von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ ist in Schema 3-2 zu sehen. Die Reaktionsschritte verlaufen parallel zu denen im von $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ (siehe Kapitel 3.1.3, Schema 3-1) Bei -2.4 V wird $\text{A}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$ reduziert und daraufhin der trans-Ligand abgespalten. Durch die Geometrieveränderung verschiebt sich das Reduktionspotential auf $E \geq -2.4 \text{ V}$ und der Komplex wird sofort um ein weiteres Elektron

reduziert. Diese fünffach koordinierte Mo(II)-Spezies wird bei -1.9 V wieder um zwei Elektronen reduziert. Diese Reduktion erscheint wie in $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dpe}}$ reversibel, obwohl eine fünffach koordinierte Mo(IV)-Hydrazidospezies sehr unwahrscheinlich scheint. Wie schon für $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dpe}}$ diskutiert, bewirkt die Koordination von Acetonitril offensichtlich keine signifikante Potentialverschiebung, so dass der elektrochemische Prozess reversibel erscheint.

Im Unterschied zu $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{dpe}}$ entsteht jedoch bei Reduktion nach einiger Zeit eine zweite, leichter zu oxidierende Spezies ($E = -2.06 \text{ V}$). Dies könnte die in Schema 3-2 gezeigte sechsfach koordinierte Mo(II)-Spezies sein, die in *trans*-Position zum Alkylhydrazidoliganden ein Acetonitril trägt. Bisher konnte mittels Spektroelektrochemie noch kein UV/Vis-Spektrum der reduzierten Spezies erhalten werden. Der Grund hierfür ist vermutlich das sehr niedrige Potential (-2.4 V), welches für die Reduktion notwendig ist und die Reduktion des Elektrolyten möglich macht.



Schema 3-2. Reduktion und Reoxidation von $\mathbf{A}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$. AN=Acetonitril.

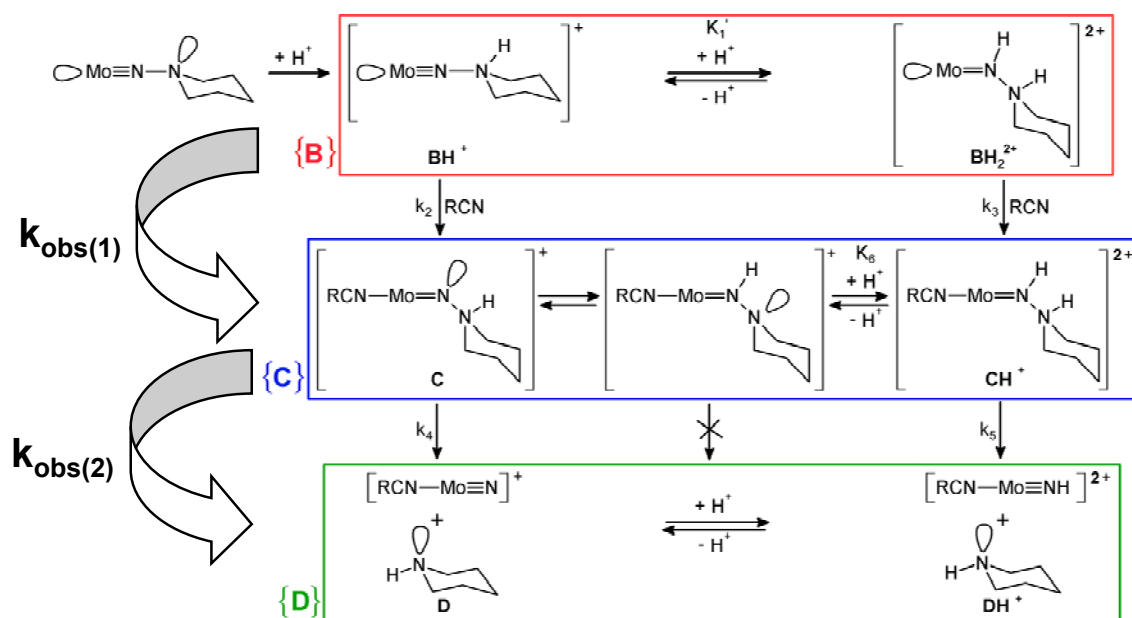
3.3 Diskussion

Mo(IV)-Hydrazidokomplexe (**C3**) sind wichtige Intermediate des Chatt-Zyklus (siehe Kapitel 2.2.3.2, Abbildung 2-12). Sie können durch Protonierung aus Distickstoffkomplexen (**C1**) entstehen, die ausreichend aktiviert sind. Dabei verlieren diese einen N₂-Liganden unter Koordination des Anions der verwendeten Säure. Der [M(N₂)₂(depe)₂]-Komplex weist einen Distickstoffliganden mit höherer Aktivierung auf als der dppe-Komplex. Weiterhin sind diese Komplexe besser für UV/Vis-spektroskopische Eigenschaften geeignet, da ihre MLCT-Banden im Vergleich zu den dppe-Komplexen blauverschoben sind und somit die Ligandenfeldübergänge weniger überdecken.^[83, 84] Die Alkylphosphinkomplexe sind jedoch in vielen Stufen des Zyklus weniger stabil. Ihre niedrigen Oxidationsstufen sind schlechter stabilisiert als die der Phenylphosphinkomplexe. Sie gehen mehr Nebenreaktionen ein, sind besser löslich und ihre Synthese ist kostenintensiver.

Werden Mo(IV)-Hydrazidokomplexe (**C3**) reduziert, kommt es durch Kreuzreaktionen zur NN-Spaltung, dem am stärksten exothermen Schritt des Zyklus, der zur Freisetzung des ersten Ammoniakmoleküls im Zyklus führt. Dabei wird das Reduktionsprodukt durch das Edukt protoniert und es kommt zur NN-Bindungsspaltung. Mo(II)-Hydrazidokomplexe können also nicht zum Zwecke der Untersuchung dargestellt werden. Die NN-Spaltung kann jedoch anhand von Mo(IV)-Dialkylhydrazidokomplexen^[73] untersucht werden. Diese werden durch Reduktion zum fünffach koordinierten Mo(II)-Komplex (**B**^{Mo}_{dppe},^[92] **B**^W_{dppe}^[75]) umgesetzt. Dieser ist äußerst empfindlich gegen Protonierung und Oxidation.

Anhand von kinetischen Messungen einer gasdichten stopped-flow-Apparatur und zeitaufgelöster UV/Vis-Spektroskopie konnte ein passender Mechanismus für die Reaktion von **B**^{Mo}_{dppe} mit der Säure Triethylammoniumtetraphenylborat entwickelt werden (siehe Schema 3-3). In diesem Mechanismus wird der Komplex vollständig am N_β-Atom protoniert, dann folgen in zwei Reaktionsschritten Lösungsmittelkoordination und NN-Spaltung. In einem zweiten Reaktionskanal werden diese Schritte vom zweifachprotonierten Intermediat

vollzogen. Durch temperaturabhängige Messungen konnten die Aktivierungsparameter für beide Reaktionsschritte bestimmt werden. Diese konnten durch DFT-Rechnungen erklärt werden. Das Auftreten eines N_α -protonierten Intermediats erhöht die Aktivierungsbarriere der laut DFT-Rechnungen aktivierungslosen NN-Spaltung. Diese Untersuchungen zeigen u. a., dass das Auftreten von N_α - bzw. doppelt protonierten Spezies nicht zwingend auf einen A-Mechanismus (siehe Kapitel 2.2.2.2, Abbildung 2-7) hindeutet, wie er für die von der Nitrogenase katalysierten Reaktion diskutiert wird.^[40, 50] Viel mehr könnte analog zu der untersuchten Reaktion das Auftreten der gegen die NN-Spaltung inerten Spezies Bestandteil eines D-Mechanismus sein.



Schema 3-3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von $B^{Mo_{dppe}}$ mit Triethylammonium-tetraphenylborat in Acetonitril.

Im Kapitel 3.1.3 konnte gezeigt werden, dass bei der elektrochemischen Reduktion einer $A^{Mo_{dppe}}$ -Lösung in einer UV/Vis-Ottlezele das Spektrum des $B^{Mo_{dppe}}$ entsteht, welcher üblicherweise durch die Umsetzung mit *tert*-Butyllithium dargestellt wird.^[13] Die coulometrische Untersuchung ermittelt die erwarteten zwei übertragenen Elektronen.

Die Synthese des aufgrund seiner optischen Eigenschaften gewünschten $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]$ -Komplexes war nicht erfolgreich. Bei der Reduktion von $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]\text{Br}$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$) kam es zur Abspaltung des depe-Liganden. Der $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ -Komplex wurde IR-, NMR-, UV/Vis-spektroskopisch und theoretisch charakterisiert. Das CV des Komplexes zeigt, dass durch Reduktion bei -2.4 V zwei Spezies entstehen. Dies lässt vermuten, dass nach Entstehung der fünffach koordinierten Mo(II)-Spezies ein Acetonitrilmolekül koordiniert. Diese Spezies weist im Vergleich zu $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ ein niedrigeres Oxidationspotential auf, ist höchstwahrscheinlich äußerst reaktiv und möglicherweise schwer zu kristallisieren, was die Synthese und Isolierung dieser Spezies deutlich schwieriger macht. Auch die UV/Vis-Spektroelektrochemie an diesem System war bisher nicht erfolgreich, da bulk-elektrolytische Umsetzungen bei solch negativen Potentialen schwierig sind. In Hinblick auf eine mögliche kinetische Untersuchung der reduzierten Spezies und einem Vergleich zu den Ergebnissen der $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ -Studie lässt sich zu dem Schluss kommen, dass diese äußerst schwierig durchzuführen wäre. Falls die Synthese des $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ gelänge, wäre die kinetische Untersuchung aufgrund der hohen Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit äußerst anspruchsvoll. Außerdem wären die erwarteten Reaktionsgeschwindigkeiten der NN-Spaltung aufgrund der hohen Elektronendichte deutlich größer als im Falle des $\mathbf{B}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$. Die Untersuchung wäre also zumindest bei Raumtemperatur mit der verwendeten stopped-flow-Apparatur nicht möglich.

4 Die Reduktion von Mo(IV)-Imidokomplexen

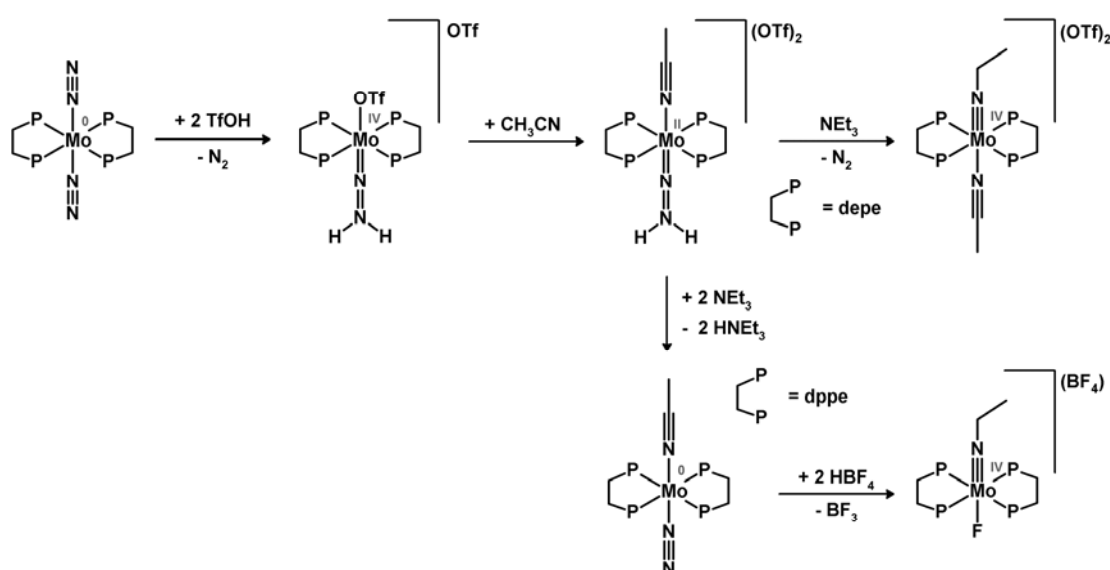
Durch vorangegangene Untersuchungen wurde ein detailliertes Bild der Reaktionen in der ersten Hälfte des Chatt-Zyklus gewonnen. Es ist weiterhin Ziel aktueller Forschung, die bisher nicht zugänglichen Intermediate aus der zweiten Hälfte des Chatt-Zyklus zu untersuchen. Insbesondere die Reduktion von Alkylimidokomplexen ist bisher nicht im Detail verstanden. Allein aus Cyclovoltammetriemessungen von Mo(IV)-Alkylimido-Komplexen wurden Informationen über die entsprechenden Stufen des Chatt-Zyklus gewonnen.^[78] Diese Lücke soll im vorliegenden Kapitel geschlossen werden.

Alkylimidokomplexe

Alkylimidokomplexe werden durch die Reaktion von Alkyljodiden mit *trans*-Nitridokomplexen erhalten. Im Falle der depe-Komplexe war es bisher nicht möglich, die Kristallstruktur dieser Komplexe zu lösen, da bei der Kristallisation statistisch verteilt der Azidoligand durch Iod ersetzt wird.

Obwohl viele (elektronenreiche) Intermediate des Zyklus stabiler sind, wenn sie dppe-Liganden anstelle von depe-Liganden tragen, eignen sich die Alkylphosphinkomplexe besser für die Untersuchung mittels optischer Spektroskopie, da Arylphosphinkomplexe intensive Charge-Transferbanden im Bereich des sichtbaren Spektrums verursachen (siehe oben). Ein Alkylimidokomplex, der auf einem völlig anderen Weg hergestellt werden kann, ist der zweifach geladene $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ -Komplex (siehe Schema 4-1). Hierfür wird der der Bisdistickstoffkomplex mit Trifluormethansulfonsäure protoniert und anschließend in Acetonitril gerührt, um das koordinierte Triflat gegen Acetonitril auszutauschen. Bei Zugabe katalytischer Mengen Base wird der Hydrazido(2-)-

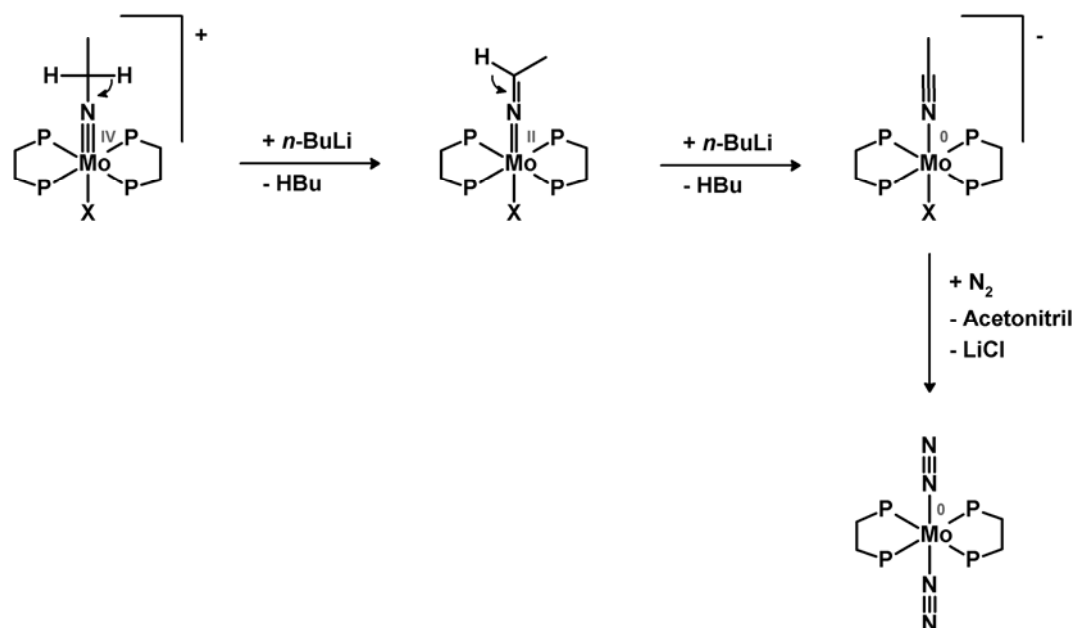
ligand deprotoniert und als N_2 abgespalten. Bindet nun ein Triflat an die freie Koordinationsstelle, so wird Elektronendichte auf den Acetonitrilliganden übertragen und die zuvor abstrahierten Protonen werden auf diesen übertragen. DFT-Rechnungen unterstützen diesen Mechanismus.^[93] Im Falle des dppe-Komplexes tritt die Aktivierung des Acetonitrils erst ein, wenn im Distickstoff-Acetonitril-Komplex der Distickstoffligand durch ein Fluorid aus HBF_4 ersetzt wird; d. h. erst dann wird der Acetonitrilligand zum Ethylimidokomplex protoniert.^[94]



Schema 4-1. Syntheschema der Komplexe $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ (**6AN_{depe}**) und $[\text{MoF}(\text{NEt})(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$.^[93, 94]

Reduktion von Alkylimidokomplexen

Die Reduktion des Mo(IV)-Alkylimido-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NEt})\text{Cl}(\text{dppe})_2]^+$ mit *n*-BuLi, analog zur Synthese des Molybdän(II)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ (**B^{Mo}_{dppe}**),^[82] führt nicht zum nächstem M(II)-Intermediat des Chatt-Zyklus. Stattdessen wird durch Deprotonierung des Ethylrestes ein Acetonitrilligand erhalten, wobei das Metallzentrum bis zur Oxidationsstufe 0 reduziert wird. Der Halogenligand wird dem Komplex durch Bildung eines LiCl-Niederschlags entzogen und unter N_2 -Atmosphäre wird $[\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$ (**1_{depe}**) erhalten.^[95]



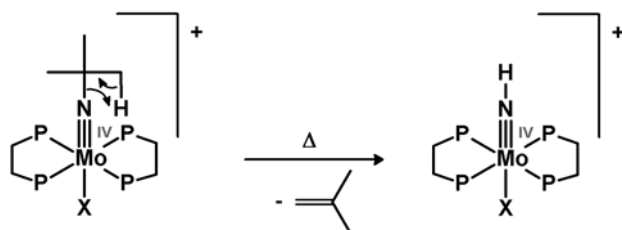
Schema 4-2. Mechanismus der Reduktion eines Ethylimidokomplexes mit $n\text{-BuLi}$ zum Bis-(distickstoff)komplex. X = Halogenid.

Ein *iso*-Propylimidokomplex, der nur ein Proton am $\alpha\text{-C}$ -Atom des Alkylimidoliganden besitzt, sollte vor dieser Reaktion geschützt sein. Die Umsetzung mit $n\text{-BuLi}$ führt jedoch durch Deprotonierung zum Azavinylylidenkomplex ($\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{M}$), dessen Metallzentrum zwar die Oxidationsstufe +2 aufweist, der jedoch kein Intermediat des Chatt-Zyklus ist. Die Reaktion ist in Schema 4-3 dargestellt.



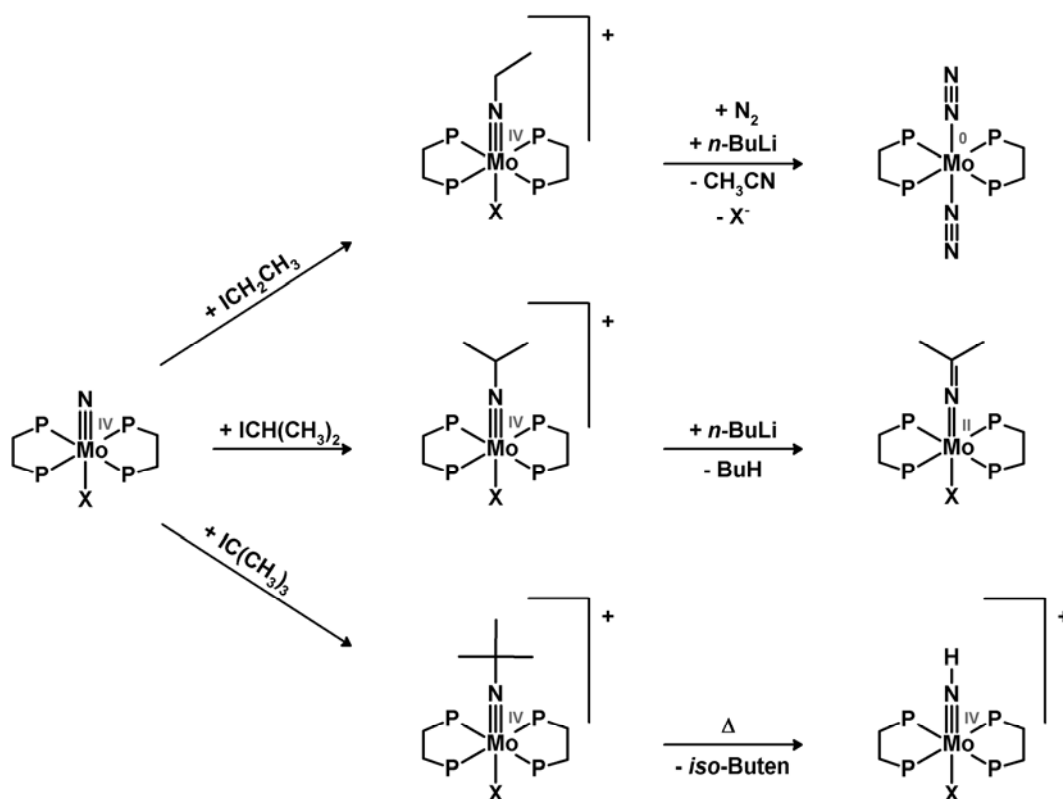
Schema 4-3. Reduktion des Mo(IV)-*iso*-Propylkomplexes zum Azavinylylidenkomplex.

Geht man nun zu einem Imidokomplex mit *tert*-Butyl über, um die Abstraktion von α -Protonen zu verhindern, gelangt man zu einem thermisch instabilen Komplex. Durch eine zyklische Umlagerung wird *iso*-Buten freigesetzt und der Imidokomplex erhalten. Die Reaktion ist in Schema 4-4 dargestellt.



Schema 4-4. Mechanismus der Abspaltung des *tert*-Butylrests.

n-BuLi eignet sich aufgrund seiner Brønsted-Basizität somit nicht zur Reduktion der Alkylimidokomplexe. Die beschriebenen Reaktionen sind in Schema 4-5 zusammengefasst.



Schema 4-5. Reaktionen der Alkylimidokomplexe des Chatt-Zyklus.

Reduktion von Imidokomplexen

Die Redox Eigenschaften von Imidokomplexen wurden durch elektrochemische Untersuchungen an $[\text{MoX}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) von Alias *et al.* studiert.^[78] Cyclovoltammetriemessungen (siehe Abbildung 4-1) dieser Spezies zeigen irreversible Reduktionen bei unterschiedlichen Potentialen (für $\text{X} = \text{Cl}$: -2.2 V, für $\text{X} = \text{I}$: -2.0 V); das Oxidationspotential des reduzierten Komplexes ist jedoch in beiden Fällen das gleiche (Abbildung 4-1, Prozess C, -1.6 V), da bei der Reduktion der *trans*-Ligand abgespalten wird. Es handelt sich bei diesen Redoxprozessen um Zwei-Elektronen-Prozesse. Sobald ein Elektron übertragen wird, wird der *trans*-Ligand abgestoßen und ein zweites Elektron übertragen (Prozess A) (siehe Schema 4-6).

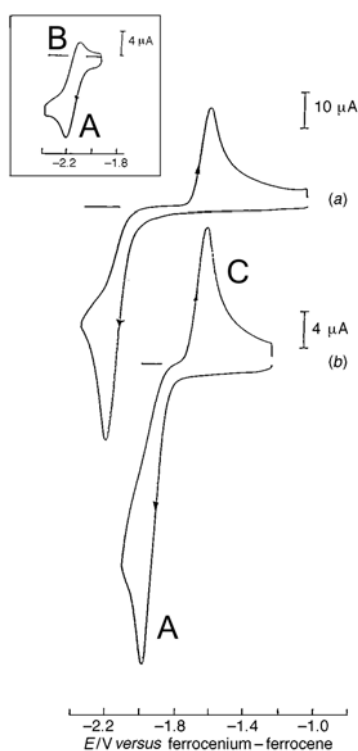


Abbildung 4-1. Cyclovoltammogramm von (a) $\text{trans}[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ (3.3 mM) in DMF-0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ bei 25 °C, Vorschubgeschwindigkeit 100 mVs^{-1} , Einschub oben links zeigt das reversible Verhalten des Systems bei -36 °C; (b) $\text{trans}[\text{MoI}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ (1.7 mM) unter den selben Bedingungen wie (a).^[78]

Dies konnte mit einer coulometrischen Umsetzung der $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ -Lösung gezeigt werden. Die Isolierung des Mo(II)-Produktes gelang jedoch nicht. Bei tiefen Temperaturen ($T = -36^\circ\text{C}$) wird die Reduktion der $[\text{MoX}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ -

Komplexe teilweise reversibel (Prozess **B**), da die Abstoßung des *trans*-Liganden langsamer wird (siehe Abbildung 4-1 Einschub links oben). Des Weiteren wird beim Durchlauf von zwei Messzyklen ein zweiter Reduktionspeak sichtbar (Prozess **D**, siehe Abbildung 4-2). Die involvierte Spezies wird durch Oxidation (Prozess **C**) im ersten Zyklus erzeugt. Es handelt sich hierbei um die sechsfach koordinierte Mo(IV)-Spezies mit einem Lösungsmittelmolekül in *trans*-Position zum Ethylimidoliganden, die langsam durch Austausch durch ein Halogenid in die Ausgangsverbindung übergeht (siehe Schema 4-6).

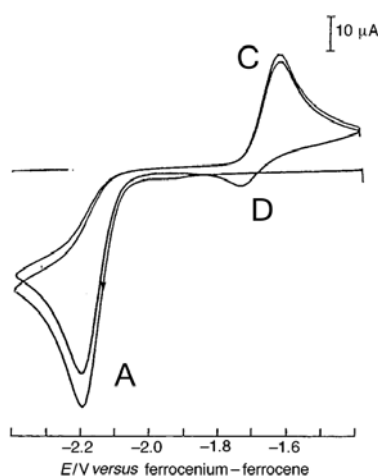
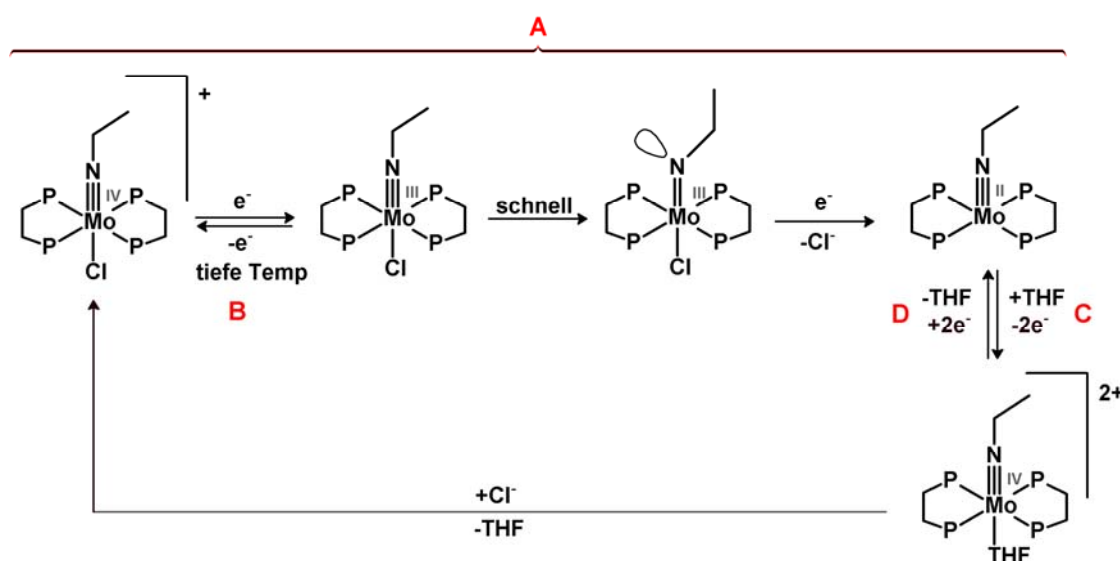


Abbildung 4-2. Cyclovoltammogramme von *trans*-[MoCl(NEt)(dppe)₂]⁺ in DMF-0.1 M [NBu₄][BF₄] einer glassy-carbon-Elektrode. Vorschubgeschwindigkeit: 50 mVs⁻¹; 0 °C. Der erste und zweite Durchlauf sind abgebildet.^[78]



Schema 4-6. Reaktionschema zu elektrochemischen Untersuchungen an [Mo(X)(NEt)(dppe)₂]⁺-Komplexen (X = Cl, I).^[78]

Wird die Reduktion in Anwesenheit von Phenol durchgeführt, so verschwindet bei der anschließenden Oxidation der Peak der fünffach koordinierten Spezies zugunsten eines neuen Peaks bei weniger negativen Potentialen. Dies wurde anhand des Komplexes $[\text{MoCl}(\text{NCH}_2\text{Ph})(\text{dppe})_2]^+$ gezeigt (siehe Abbildung 4-3).

Die neue Spezies wird ebenfalls reversibel oxidiert, wenn dies schnell erfolgte (siehe Abbildung 4-3 (c)). Das Potential der Oxidation ist in Anwesenheit von Phenol abhängig vom *trans*-Liganden; daher nahm Alias *et al.* an, der *trans*-Ligand werde bei der Reduktion mit anschließender Protonierung nicht abgespalten. Das zugehörige Reaktionsschema ist in Schema 4-7 gezeigt. Der Ein-Elektron-Reduktion folgt eine Protonierung durch das Phenol und wieder eine anschließende Ein-Elektron-Reduktion.^[78]

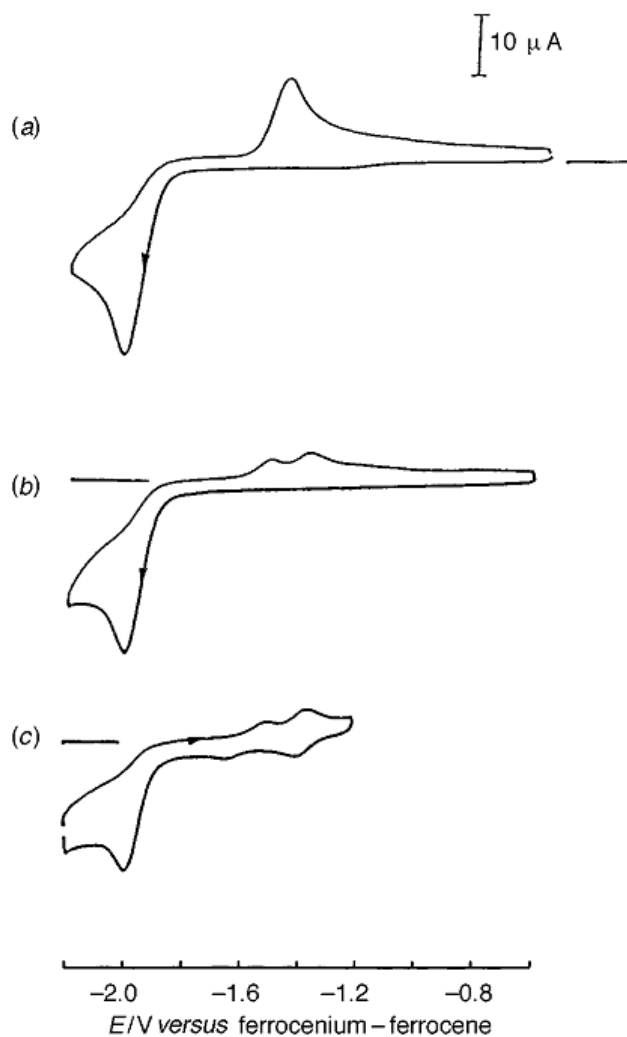
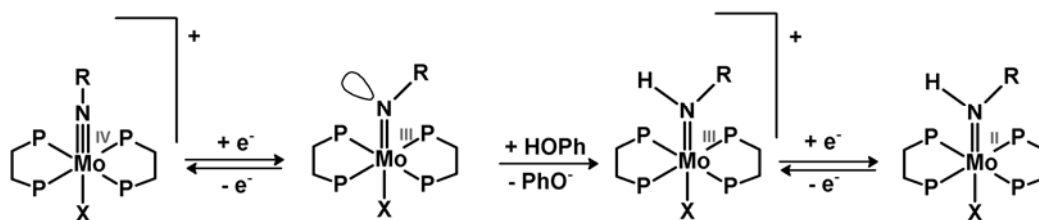


Abbildung 4-3. CV von *trans*- $[\text{MoCl}(\text{NCH}_2\text{Ph})(\text{dppe})_2]^+$ in 0.1 M $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$ -DMF-Lösung an einer glassy-carbon-Elektrode in Abwesenheit (a) und Anwesenheit von Phenol (b), (c).

Bei der Reduktion eines nicht-alkylierten Imido-Komplexes kommt es zur oben erwähnten Kreuzreaktion (siehe Schema 2-3).



Der Ausgangskomplex protoniert die (bei etwa -2.1 V) reduzierte Spezies. Das von Alias *et al.* aufgenommene Cyclovoltammogramm ist in Abbildung 4-4 gezeigt; die beiden Oxidationspeaks (ca. -1.6 V und -0.3 V) stammen von den protonierten Mo(III)- und Mo(II)-, sowie der deprotonierten Mo(IV)-Spezies.



Schema 4-7. Reduktion von *trans*-[MoCl(NCH₂Ph)(dppe)₂]⁺ in Anwesenheit von Phenol.

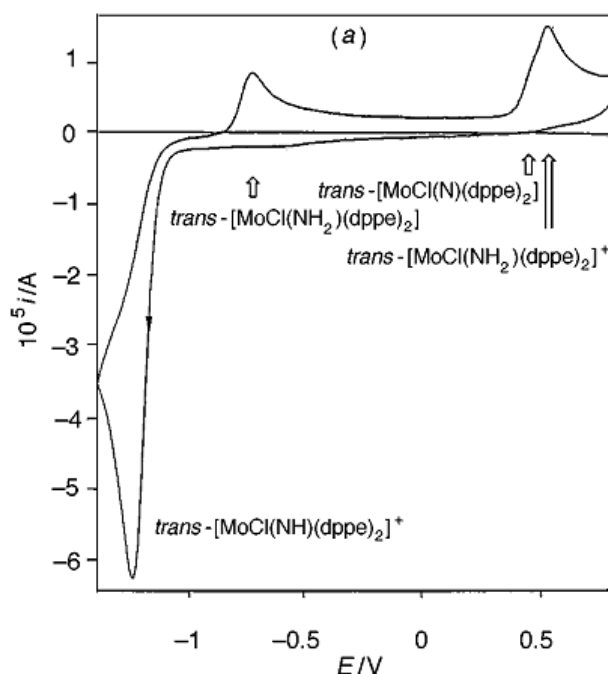
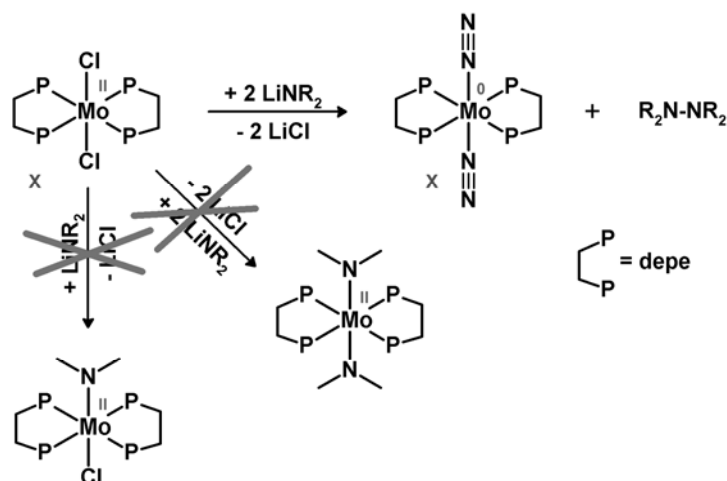


Abbildung 4-4. Cyclovoltammogramme von *trans*-[MoCl(NH)(dppe)₂]⁺. 0 V entspricht -0.83 V vs. Fc⁺/Fc in 0.1 M [NBu₄][BF₄]-DMF-Lösung.^[78]

Die Untersuchung der Reduktion der Mo(IV)-Imidokomplexe und die weitere Umsetzung bis zur Freisetzung des zweiten Äquivalents Ammoniak sind weiterhin Ziel aktueller Forschung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesversuche wie auch elektrochemische Untersuchungen zur Reduktion von Mo(IV)-Imidokomplexen durchgeführt.

Synthesversuche von Mo(II)-Amidokomplexen

Eine Substitutionsreaktion an $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{depe})_2]$ – welches analog zu $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ ^[90] synthetisiert wurde – durch LiNR_2 ($\text{R}=\text{Me}$, Et) zur Darstellung von Amido-Mo(II)-Komplexen gelang nicht. Anstelle des gewünschten Produkts wurde eine Mischung aus $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{depe})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ erhalten, die kokristallisierten. Vermutlich kam es zur Ein-Elektron-Übertragung durch jedes LiNR_2 , so dass vermutlich Alkylhydrazin^[96] und eine Molybdän(0)-Stufe erhalten wurde, die Distickstoff binden konnte (siehe Schema 4-8). Sowohl bei Durchführung der Reaktion unter Argon als auch bei Verwendung von $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{dppe})_2]$ ^[97] anstelle von $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{depe})_2]$ konnte keine Reaktion beobachtet werden.



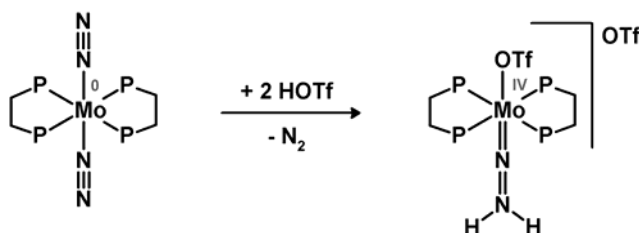
Schema 4-8. Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{Cl})_2(\text{depe})_2]$ mit LiNR_2 .

Da also die bisher unbekannten Intermediate des Chatt-Zyklus bis zu diesem Zeitpunkt synthetisch nicht erschlossen werden konnten, wurden elektrochemische Untersuchungen zur Reduktion von bekannten Alkylimidokomplexen durchgeführt. Weil diese Reaktionen auch mittels optischer Spektroskopie

untersucht werden sollten, wurden anstelle der bereits von Alias *et al.* elektrochemisch untersuchten dppe-Spezies^[78] die analogen depe-Komplexe eingesetzt. Der Grund hierfür sind die zahlreichen Charge-Transfer-Banden in den Mo(II)-dppe-Komplexen (siehe oben). Da die Ethylimido-depe-Komplexe mit *trans*-ständigen Halogenliganden synthetisch schwer zugänglich sind (siehe oben), wurde der auf anderem Wege synthetisierbare Komplex $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt}(\text{depe})_2)(\text{OTf})_2]$ (**6^{AN}_{depe}**) für die Untersuchungen gewählt. Dieser ist in hoher Reinheit und Ausbeuten aus dem Bisdistickstoffkomplex $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (**1_{depe}**) herzustellen. Er trägt im Gegensatz zu $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ einen neutralen *trans*-Liganden; der Komplex ist somit zweifach positiv geladen. Zum Vergleich wurde aus **6^{AN}_{depe}** ebenfalls der Komplex $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ **6^{OTf}_{depe}** dargestellt, der einen anionischen *trans*-Liganden trägt und daher wie $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ einfach geladen ist.

4.1 Synthesen

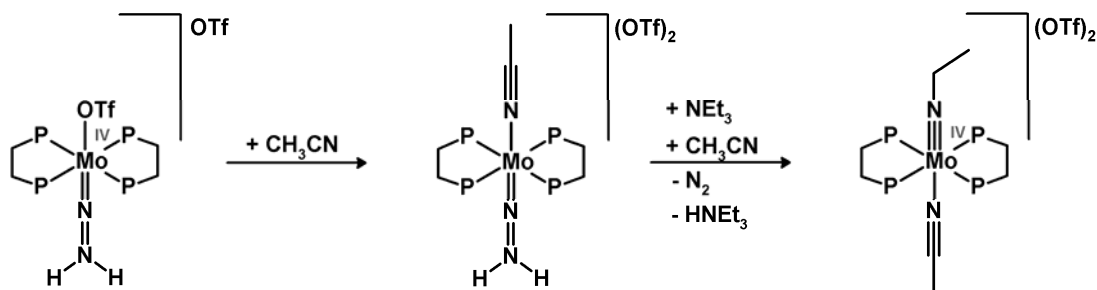
4.1.1 Synthese von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{OTf}$ ($3\text{OTf}_{\text{depe}}$)^[94]



Zu einer Lösung von 1.18 g $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{depe})_2]$ (1_{depe}) (2.09 mmol) in 20 mL Benzol wurden langsam 0.75 g Trifluormethansulfonsäure (4.99 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 3 h lang bei Raumtemp. gerührt und anschließend unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in 10 mL THF aufgenommen, es wurden 10 ml Diethylether zugefügt und über Nacht auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Es wurden apricotfarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.175 g (67%)

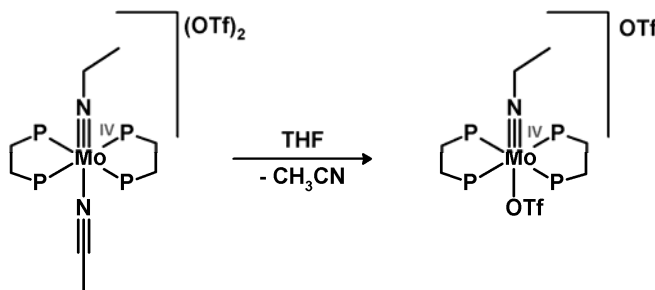
| | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% | S% |
| gefunden: | 3.20 | 32.4 | 5.87 | 7.45 |
| theoretisch: | 3.35 | 31.6 | 6.02 | 7.67 |

4.1.2 Synthese von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$)^[93]

Eine Lösung von 590 mg $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{OTf}$ ($3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) (0.70 mmol) in 30 mL Acetonitril wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann mit 0.02 mL NEt_3 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf ein Volumen von etwa 2 mL eingengt und mit 10 mL Diethylether versetzt. Nachdem die Lösung 6 Tage lang bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt wurde, wurden violette Kristalle erhalten. Diese wurden abfiltriert, mit 2 mL Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 442 mg (70 %)

| | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% | S% |
| gefunden: | 3.16 | 35.3 | 6.41 | 6.59 |
| theoretisch: | 3.15 | 35.1 | 6.34 | 7.20 |

4.1.3 Synthese von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Zu $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) wurden einige mL THF gegeben, und die Suspension wurde über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde das Lösungsmittel der entstandenen rosafarbenen Lösung i. Vak. entfernt und der Rückstand erneut in THF gelöst. Der Komplex wurde durch Zugabe von Diethylether ausgefällt, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurden rosafarbene Kristalle erhalten.

| | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|
| Elementaranalyse: | N% | C% | H% | S% |
| gefunden: | 1.69 | 34.1 | 6.69 | 7.00 |
| theoretisch: | 1.65 | 33.9 | 6.30 | 7.55 |

4.2 Spektroskopie

4.2.1 NMR-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Die Molybdän(IV)-Verbindungen des Chatt-Zyklus sind aufgrund der Mehrfachbindung zum Stickstoffliganden und der daraus resultierenden Anhebung der Orbitale mit z-Komponente diamagnetisch. Sie sind somit für NMR-spektroskopische Untersuchungen geeignet.

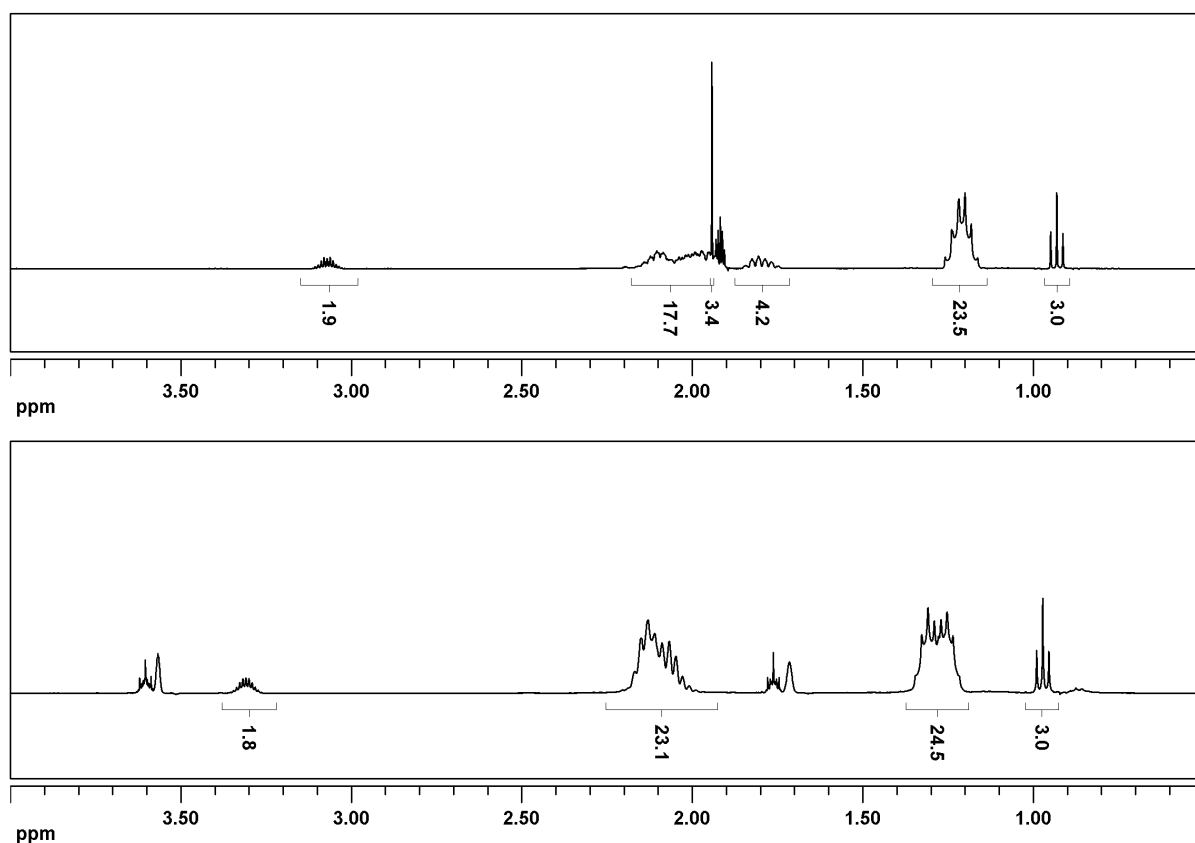


Abbildung 4-5. ^1H -NMR von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Acetonitril- d_3 (oben) und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in THF- d_8 (unten).

Das ^1H -NMR-Spektrum von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Abbildung 4-5 zeigt ein Triplet der Ethylimido- CH_3 -Gruppe bei 0.93 ppm und ein Multiplett der Ethylimido- CH_2 -Gruppe bei 3.07 ppm. Letzteres ist typischerweise durch die Nähe zum vier-

fachgebundenen Stickstoff stark tieffeldverschoben. Die 24 CH₃-Protonen der depe-Liganden werden bei 1.21 ppm sichtbar. Zwischen 1.73 und 2.17 ppm liegen die Signale der CH₂-Gruppen der depe-Liganden. Bei 1.81 und 2.10 ppm treten Signale der insgesamt 8 Wasserstoffkerne der CH₂-CH₂-Brücken, die zwischen den Phosphoratomen liegen hervor. Diese Kerne erfahren durch die Tatsache, dass die Gruppen nicht frei drehbar sind, eine unterschiedliche räumliche Umgebung, so dass eine komplizierte Aufspaltung erfolgt. Zwischen 1.90 und 2.05 ppm liegen die CH₂-Signale der Ethylgruppen. Darunter liegt ein Singulett des koordinierten Acetonitrils bei 1.94 ppm sowie das Lösungsmittelsignal.

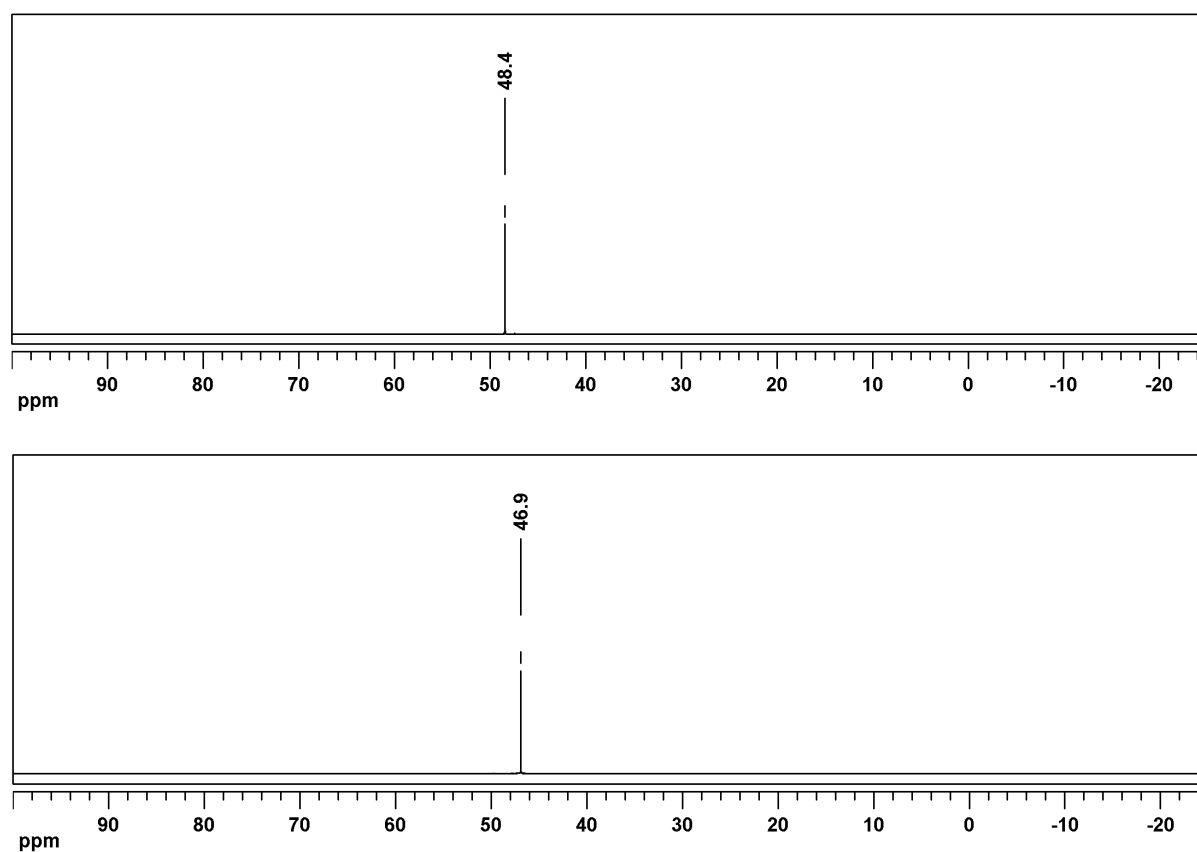


Abbildung 4-6. ³¹P-NMR-Spektren von **6**^{AN}_{depe} in Acetonitril (oben) und **6**^{OTf}_{depe} in THF (unten).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6**^{OTf}_{depe} zeigt große Ähnlichkeit zu dem von **6**^{AN}_{depe}, doch sind die meisten Signale tieffeldverschoben. Das Triplett der Ethylimido-CH₃-Gruppe erscheint bei 0.97 ppm ähnlich wie das des **6**^{AN}_{depe}, wohingegen das Multiplett der CH₂-Gruppe bei 3.31 ppm im Vergleich zu **6**^{AN}_{depe} deutlich tieffeldverschoben ist. Auch die 24 CH₃-Protonen der depe-Liganden zwischen 1.20 und 1.35 ppm sind leicht tieffeldverschoben.

Die übrigen Phosphinligandensignale (P-CH₂-CH₂-P-Brücken und CH₂ der Ethylgruppen) liegen zwischen 1.98 und 2.23 ppm. Bei 1.72 und 3.57 ppm sind die Signale von THF zu finden, welches beim Auskristallisieren in der Elementarzelle eingeschlossen wird.

Das ³¹P-NMR-Spektrum von **6**^{AN}_{depe} in Acetonitril zeigt nur ein Signal bei 48.4 ppm, wie der Abbildung 4-6 zu entnehmen ist. Dieses wird von den vier Phosphoratomen der beiden depe-Liganden hervorgerufen, die in Lösung alle die gleiche chemische Umgebung haben. Das Signal von **6**^{OTf}_{depe} ist hierzu hochfeldverschoben und erscheint bei 46.9 ppm.

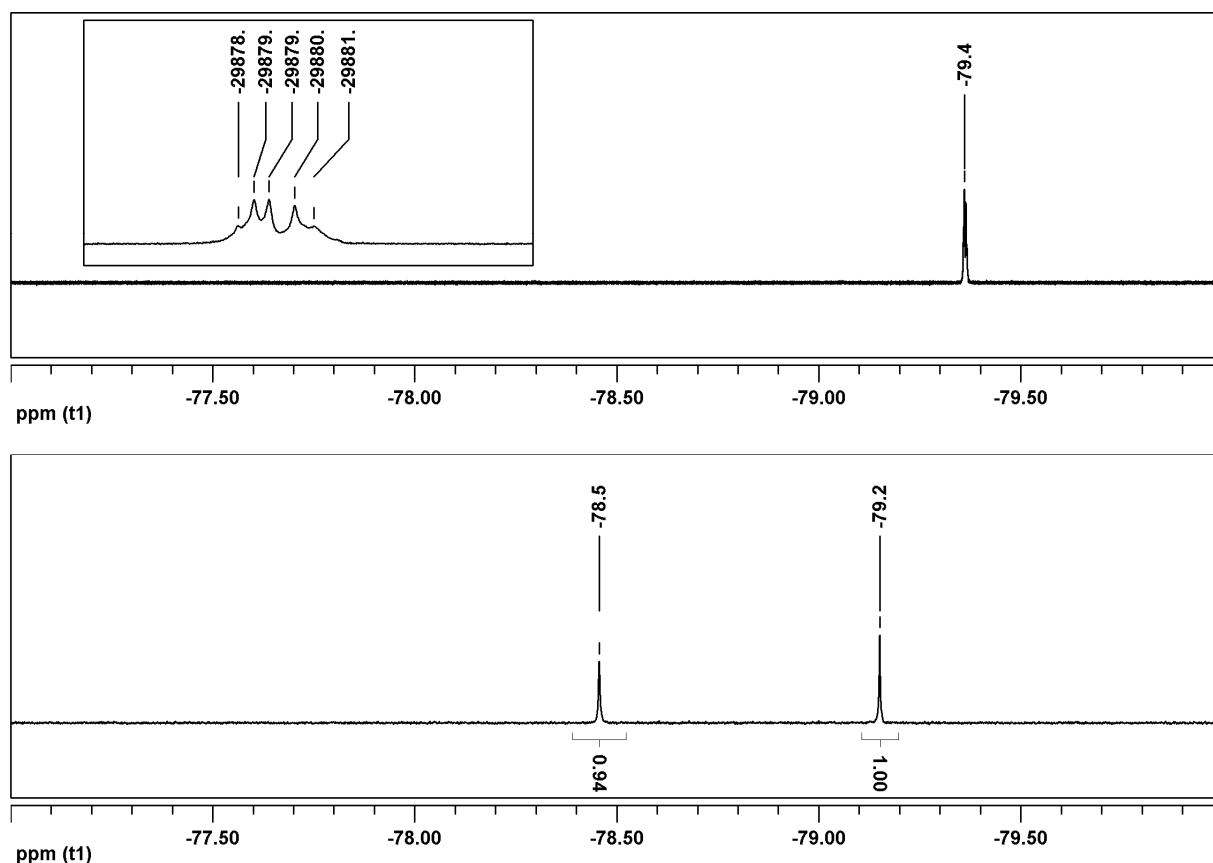


Abbildung 4-7. ¹⁹F-NMR-Spektren von **6**^{AN}_{depe} in Acetonitril (oben) und **6**^{OTf}_{depe} in THF (unten).

In Abbildung 4-7 zeigt das ¹⁹F-Spektrum von **6**^{AN}_{depe} nur ein Signal bei -79.4 ppm, welches von den sechs Fluoratomen der zwei Triflatgegenionen stammt. Das Spektrum von **6**^{OTf}_{depe} weist hingegen zwei Signale auf. Das Signal des Triflatgegenions erscheint bei 79.2 ppm und ist somit leicht tieffeldverschoben. Das zweite Signal bei 78.5 ppm deutet auf die Koordination des zweiten Triflats an

das Molybdänzentrum hin. Die Integrale unterstützen dies mit einem Verhältnis von annähernd 1:1.

Das Lösen in Aceton führt zu zwei unterschiedlichen Komplexen. Diese weisen im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei 47.5 und 48.7 ppm auf. Ersteres ist vermutlich das des *trans*-Triflatokomplexes, das in Aceton um 0.5 ppm gegenüber dem Signal in THF verschoben ist. Das zweite Signal wird wahrscheinlich durch Koordination des Acetons an das Molybdänzentrum hervorgerufen. Zur weiteren Untersuchung von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ eignet sich also weder Acetonitril noch Aceton als Lösungsmittel, da diese anstelle des Triflats an das Metallzentrum koordinieren.

4.2.2 Schwingungsspektroskopie von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2](\text{OTf})$ $(3^{\text{OTf}}_{\text{depe}})$, $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Die MIR-Spektren der beiden Ethylimidokomplexe $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ sind in Abbildung 4-8 gezeigt. Zum Vergleich ist das Spektrum von $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ ebenfalls abgebildet. Im Spektrum von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ (oben) ist deutlich die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Bande des *trans*-Liganden Acetonitril bei 2280 cm^{-1} zu erkennen sowie eine Kombination aus $\delta(\text{CH}_3)_s$ und $\nu(\text{C}-\text{C})_s$ bei 2312 cm^{-1} .^[98] Diese Banden fehlen im Spektrum von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (Mitte) und $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (unten), welche ein Triflatmolekül anstelle eines Acetonitrils in *trans*-Position zum Ethylimidoliganden tragen.

(NNH₂)-Schwingungen

Ein Vergleich der MIR-Spektren von $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ ist in Abbildung 4-8 dargestellt. Die (NNH₂)-relevanten Schwingungen sind zusammen mit den entsprechenden des $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$ -Komplexes in Tabelle 4-1 aufgelistet und in den Spektren mit gestrichelten Umrahmungen markiert. Die Spektren weisen eine große Ähnlichkeit auf, unterscheiden sich jedoch deutlich durch das Auftreten der (NNH₂)-Ligand-Schwingungen. Gut sichtbar treten zwei intensive breite Banden der antisymmetrischen und symmetrischen NH-Streckschwingung

bei 3244 und 3088 cm^{-1} hervor. Diese Schwingungen liegen bei etwas höheren Wellenzahlen als im $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$ (3168 und 3076 cm^{-1}) und haben deutlich mehr Intensität.^[99] Letztere Verbindung zeigt mehrere breite Signale, die durch Dimerbildung unter Beteiligung von zwei Chloridgegenionen zustande kommen. Im $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$ verhindern die sterisch anspruchsvollen Phenylreste die Dimerbildung. Die scharfen NH-Schwingungsbanden dieser Verbindung liegen bei deutlich höheren Frequenzen (3335 und 3258 cm^{-1}) als in einem Dimer. Ein dritter kleiner Peak bei 3175 cm^{-1} wird der NH-Schwingung in Wasserstoffbrückenbindungen zum Gegenion zugeschrieben.^[65, 66]

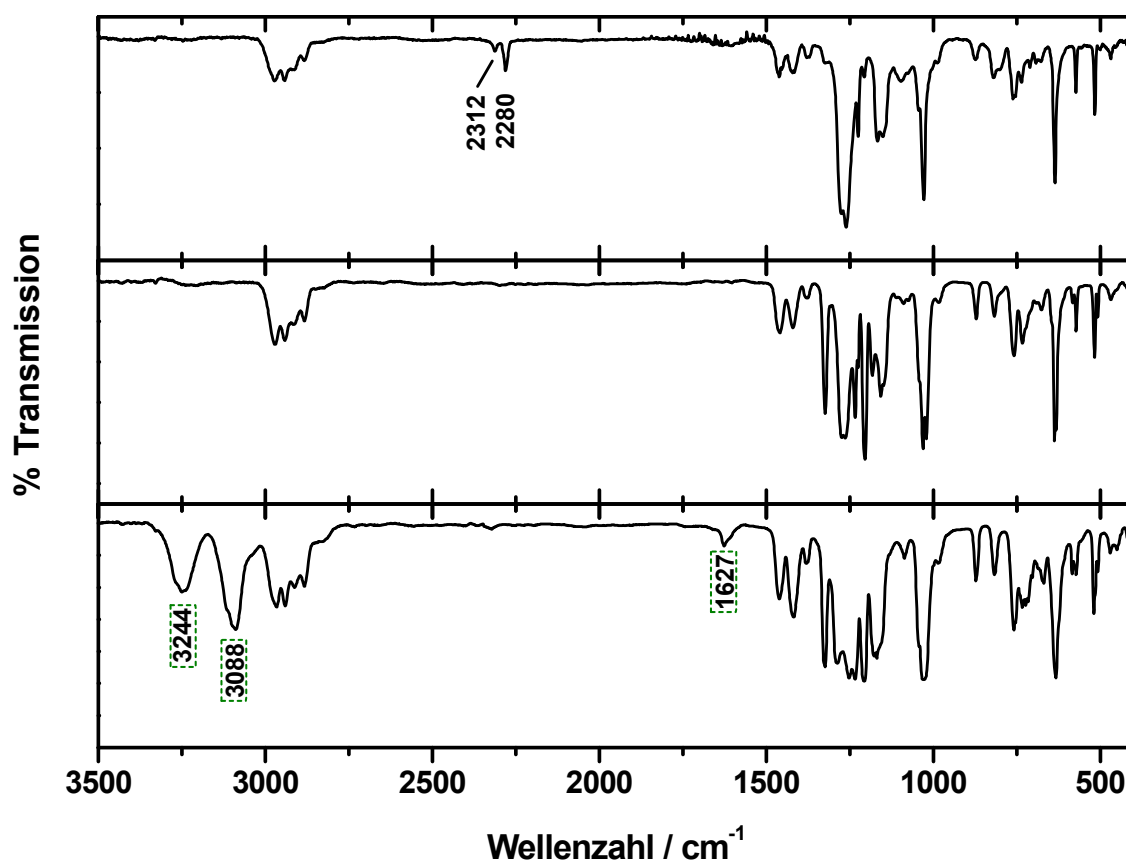


Abbildung 4-8. IR-Spektren von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ (oben), $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (Mitte) und $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (unten) in KBr bei 10 K.

Bei 1627 cm^{-1} liegt das Signal der $\delta_s(\text{NNH})_x$ -Schwingung, diese ist auch im vergrößerten Ausschnitt des IR-Spektrums in Abbildung 4-9 zu sehen. Die Schwingung liegt bei deutlich höheren Wellenzahlen als im $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$ -Komplex (1601 cm^{-1}). Auch dies deutet auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken hin. In $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$ ist diese Schwingung

aufgrund der Dimerbildung nicht zu beobachten. Die Streckschwingung $\nu(\text{NN})$ liegt vermutlich unter dem Peak bei 1418 cm^{-1} , der intensiver ist als in den anderen Spektren. Damit liegt sie etwas höher als in den beiden anderen Komplexen. Die Biegeschwingungen des (NNH_2) -Liganden sind kaum zu erkennen. Bei 609 , 577 und 515 cm^{-1} sind nur leichte Schultern zu erkennen. Bei 450 cm^{-1} tritt gut sichtbar eine $\delta(\text{MoNN})_x$ -Schwingung hervor.

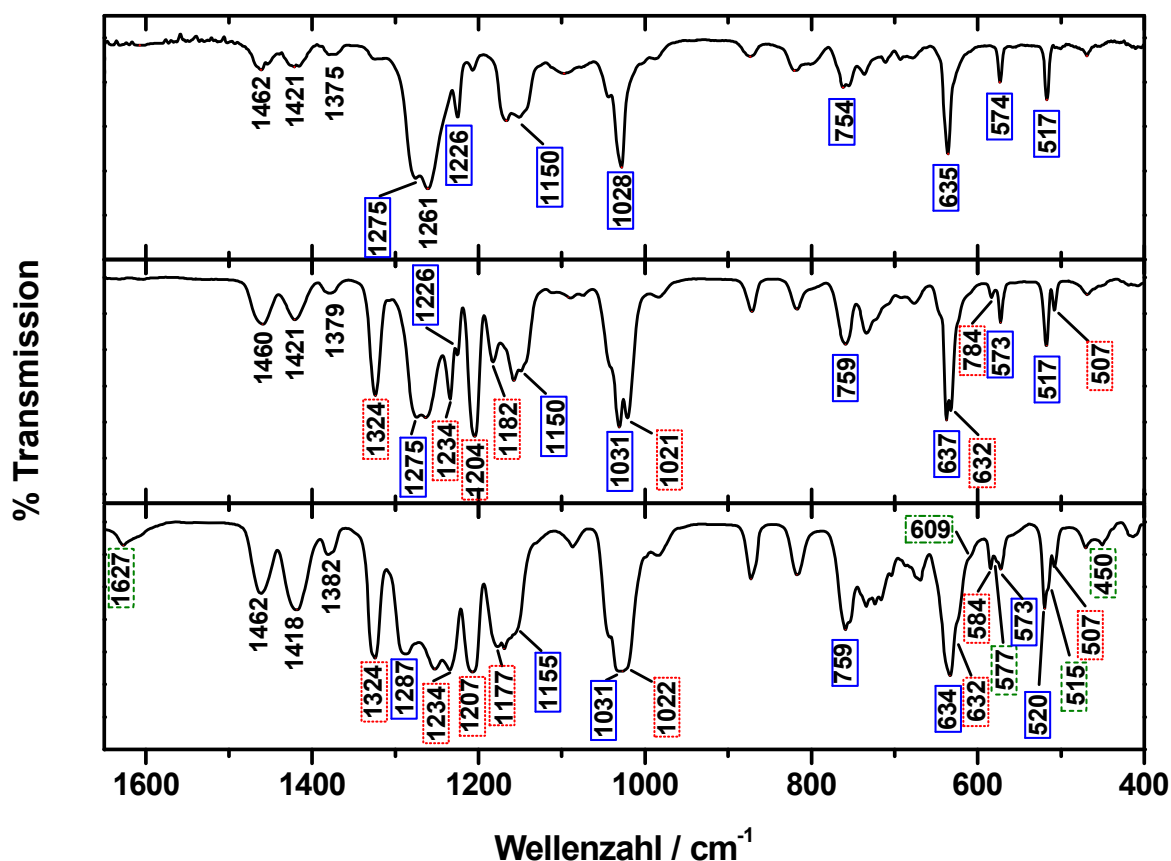


Abbildung 4-9. Ausschnitt der IR-Spektren von 6AN_{depe} (oben), $3\text{OTf}_{\text{depe}}$ (Mitte) und $3\text{OTf}_{\text{dmpe}}$ (unten) in KBr bei 10K. Die dem Gegenion (Triflat) zugeordneten Schwingungen sind mit durchgezogenen Umrahmungen markiert, die des koordinierten Triflats mit gepunkteten Rahmen. In gestrichelte Umrahmungen sind die Frequenzen des (NNH_2) -Liganden gefasst.

DFT-Rechnungen zu den (NNH_2) -Schwingungen

Zum besseren Verständnis des IR-Spektrums wurden quantenchemische Rechnungen an den beiden Modellkomplexen $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{dmpe})_2]^+$ ($3\text{OTf}_{\text{dmpe}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{dmpe})_2](\text{OTf})$ ($3'\text{OTf}_{\text{dmpe}}$) durchgeführt. Die errechneten Schwingungen sind in Tabelle 4-1 aufgelistet. Die optimierte Struktur von $3'\text{OTf}_{\text{dmpe}}$ ist in Abbildung 4-10 gezeigt. Der Abstand zwischen den Wasser-

stoffatomen des (NNH₂)-Liganden und den Sauerstoffatomen des Gegenions beträgt 1.82 und 1.84 Å. In diesem Komplex wurden die Ethylgruppen nicht wie sonst gebräuchlich durch H-Atome ersetzt, da diese ebenfalls einen Einfluss auf das Gegenion ausüben, der in der Realität nicht auftritt. Stattdessen wurden Methylgruppen verwendet.

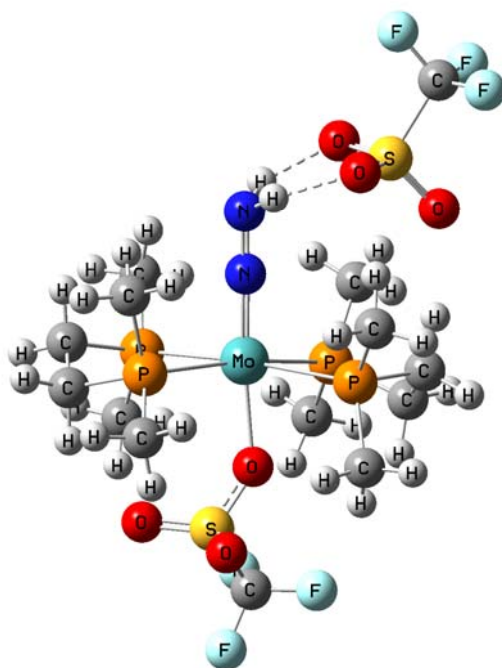


Abbildung 4-10. Optimierte Struktur des [Mo(OTf)(NNH₂)(dmpe)₂](OTf) (**3^{OTf}_{dmpe}**).

Die Frequenzrechnungen von **3^{OTf}_{dmpe}** ermitteln zwei schwache Schwingungen bei 3572 und 3467 cm⁻¹. Diese Frequenzen sind 200 bis 300 cm⁻¹ höher als das Experiment. Aus den Frequenzrechnungen des [Mo(OTf)(NNH₂)(dmpe)₂]⁺-Triflat-Aggregats (**3^{OTf}_{dmpe}**), in dem der (NNH₂)-Ligand zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei Sauerstoffatomen des Gegenions ausbildet, resultieren zwei NH-Banden – eine antisymmetrische (ν_{as}) bei 3149/3141 cm⁻¹ und eine sehr intensive symmetrische Schwingung (ν_s) bei 3109/3105 cm⁻¹. Diese Ergebnisse stimmen deutlich besser mit dem Experiment überein.

Für den Komplex ohne Gegenion wird die δ_s(NNH)_x-Schwingung auf 1675 cm⁻¹ und die Streckschwingung der N-N-Bindung auf 1429 cm⁻¹ errechnet. Die δ_{as}(NNH)_x-Schwingungsfrequenz wird auf 1280 cm⁻¹ bei sehr geringer Intensität bestimmt. Die δ(NNH)_y-Schwingung wird bei hoher Intensität auf 651 cm⁻¹

errechnet. Für die Metall-Stickstoff-Schwingung $\nu(\text{MoN})$ werden schließlich die Frequenzen 627, 626 und 625 cm^{-1} erhalten, sowie 514 cm^{-1} für $\delta(\text{MoNN})_x$ und 416 cm^{-1} für $\delta(\text{MoNN})_y$.

Die Frequenzrechnung des Komplex-Gegenion-Aggregats ergab für die niederfrequenten Schwingungen eine starke Kopplung der (NNH_2) -Schwingungen mit den Schwingungen des Triflats. Die $\delta_{\text{as}}(\text{NNH})_x$ -Schwingungsfrequenz wird bei schwachen Intensitäten auf 1320 cm^{-1} berechnet. Die $\delta(\text{NNH})_y$ -Schwingung bei 955 cm^{-1} ist mit der $\nu_s(\text{SO}_3)$ des Gegenions gekoppelt. Die $\nu(\text{MN})$ -Schwingungsfrequenz beträgt 643 cm^{-1} . Die $\delta_y(\text{MNN})$ -Schwingung ist mit der $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Schwingung gekoppelt; die Frequenzen werden auf 558 und 552 cm^{-1} berechnet. Bei 484 und 475 cm^{-1} wird die $\delta_x(\text{MNN})$ -Schwingung errechnet, die mit der $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ -Schwingung gekoppelt sind.

Tabelle 4-1. Experimentelle und theoretische Schwingungsfrequenzen des (NNH_2) -Liganden von $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$, $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$ und $\mathbf{3}^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$.

| Schwingung | $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2]\text{BF}_4$ | $[\text{MoCl}(\text{NNH}_2)(\text{depe})_2]\text{Cl}$ | | | $\mathbf{3}^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ | | |
|------------------------------------|---|---|--------------|--------------|---|-----------|---------------|
| | | exp | DFT Monom | DFT Dimer | exp | DFT Monom | DFT Agg |
| $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ | 3335 | 3168 3076 | 3707 3557 | 3282 3220 | 3270/ 3244 | 3572 | 3149 3141 |
| $\nu_s(\text{NH})$ | 3258 | - | - | 3135 3079 | 3115/ 3088 | 3467 | 3109/ 3105 |
| $\delta_s(\text{NNH})_x$ | 1601 | - | - | - | 1627 | 1675 | 1688 |
| $\nu(\text{NN})$ | 1387 | 1398 | 1451 | 1501 1483 | - | 1429 | 1535 |
| $\delta_{\text{as}}(\text{NNH})_x$ | - | - | - | - | - | 1280 | 1320 |
| $\delta(\text{NNH})_y$ | | - | - | - | - | 651 | 955 |
| $\nu(\text{MN})$ | 581 | 607 544/539 | 627 | 651 647 | 609 577 | 627 | 643 |
| $\delta(\text{MNN})_y$ | 516 510 | 515 | 560 | 547 544 | 515 | 514 | 558 552 |
| $\delta(\text{MNN})_x$ | 439 | - | 457 | 747 | 450 | 416 | 484 475 |

Triflat-Schwingungen: DFT-Rechnungen und experimentelle Werte für $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[100], $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[101], $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[101] und LiCF_3SO_3 ^[102]

Nicht-koordiniertes Triflat besitzt C_{3v} -Symmetrie. Für dieses Molekül wurden 12 MIR-aktive Schwingungen mittels DFT (B3LYP/6-31G*) errechnet, von denen vier entartet sind. Es werden somit acht Banden im MIR-Spektrum erwartet. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ in THF-Lösung

bestätigten diese Erwartungen.^[100] Die Schwingung mit der höchsten errechneten Frequenz (1254 cm^{-1}) ist eine antisymmetrische Streckschwingung der Sulfongruppe ($\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3) = 1270\text{ cm}^{-1}$). Diese Schwingung hat E-Symmetrie und ist somit zweifach entartet. Die symmetrische ($\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$) ist nicht-entartet und besitzt A_1 -Symmetrie. Ihre Energie wird auf 996 cm^{-1} berechnet, erscheint im IR-Spektrum für $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ jedoch bei deutlich höheren Wellenzahlen (1032 cm^{-1}). Die symmetrische Streckschwingung der Trifluormethylgruppe ($\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$) wird auf 1225 cm^{-1} berechnet und wurde experimentell auf 1223 cm^{-1} bestimmt. Sie ist durch Beimischungen von $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ - und $\nu(\text{CS})$ -Schwingungen gekennzeichnet. Die antisymmetrische $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Schwingung bei 1148 cm^{-1} ist wiederum entartet und von der $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ beeinflusst; sie liegt nach DFT-Berechnungen bei 1180 und 1181 cm^{-1} . Weiterhin wurde die Deformationsschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ bei 741 cm^{-1} berechnet; auch diese wird von der $\nu(\text{CS})$ -Schwingung beeinflusst. Für die zweifach-entartete antisymmetrische $\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Schwingung wurden die Energien 557 und 558 cm^{-1} berechnet. Die symmetrische Deformationsschwingung $\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ hat A_1 -Symmetrie und liegt nach DFT-Calculationen bei 623 cm^{-1} ; wohingegen die antisymmetrische zweifach entartet ist und auf 499 und 500 cm^{-1} berechnet wurde. Die $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Schwingung wurde zu hoch berechnet; die $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ -Schwingung wurde fast exakt vorhergesagt; für alle anderen Schwingungen wurden zu niedrige Energien berechnet. Starke Abweichungen wurden für die Schwingungen $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ und $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ ermittelt.

Bei Koordination eines der Triflatsauerstoffatome an ein Metallzentrum erniedrigt sich die Symmetrie des Triflats und die Entartung der Schwingungen wird aufgehoben. In zahlreichen Studien wurden verschiedene Metalltriflate schwingungsspektroskopisch untersucht, um die Schwingungsfrequenzen des freien Triflats und der verschiedenen Metallion-Triflat-Aggregate zu vergleichen.^[101-104]

Weiterhin wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt.^{[100],[105]}

Wendsjö *et al.* haben IR-Spektren von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ in verschiedenen Konzentrationen in PEO_n -Filmen und Acetonitril aufgenommen. Anhand der unterschiedlichen Intensitäten der IR-Banden bei unterschiedlichen Konzentration wurden Zuordnungen der Banden zu freien Ionen oder Ionenpaaren getroffen.^[101] IR- und Raman-Spektren wurden von $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ in PPO_n

und Acetonitril aufgenommen und mit HF-SCF-Rechnungen der verschiedenen Lithium-Triflat-Aggregaten verglichen.^[102] Die Frequenzen des freien Triflats sowie der η^1 -Ionenpaare in $M(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ($M = \text{Pb}, \text{Zn}$) und $\eta^1\text{-Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Es wurde nach dem Medium (PEO/PPO und Acetonitril), in dem gemessen wurde unterschieden.

Tabelle 4-2. Experimentelle Schwingungsfrequenzen der Triflatgruppe von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[101] und LiCF_3SO_3 ^[102] in Acetonitril und PEO bzw. PPO mit Schwingungsbezeichnung und Symmetrie (Bez. +S) und Schwingungszuordnung (Zuord) laut Ref^[100].

| Bez. +S | Zuord. | Me- dium | $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[101] | | $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ ^[101] | | $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ^[102] | |
|------------------------|---|-------------|--|---------------|--|---------------|--|---------------|
| | | | freies Triflat | Aggregat | freies Triflat | Aggregat | freies Triflat | Aggregat |
| ν_6 E | $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ | PEO/ PPO | 1271 | 1234/ 1289 | 1271 | 1239/ 1324 | 1272 | 1299/ 1255 |
| | | AN | 1271 | 1305/ 1233 | 1271 | 1241/ 1313 | 1272 | 1300/ 1258 |
| ν_1 A ₁ | $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ ($+\delta(\text{CF}_3)$ + $\nu(\text{CS})$) | PEO/ PPO | 1220 | 1220 | 1220 | 1220 | 1227 | 1227 |
| | | AN | 1216 | 1216 | 1224 | 1224 | 1224 | 1226 |
| ν_7 E | $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ ($+\delta(\text{CF}_3)$) | PEO/ PPO | - | - | - | - | - | - |
| | | AN | 1156 | 1171 | 1157 | 1170 | 1156 | 1165 |
| ν_2 A ₁ | $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ | PEO/ PPO | 1032 | 1026 | 1030 | 1030 | 1032 | - |
| | | AN | 1033 | 1020 | 1033 | 1033 | 1032 | 1040 |

Die Schwingungen des freien Triflats erscheinen in allen Spektren bei etwa derselben Frequenz. Die $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ -Bande (1271 cm^{-1}) spaltet im $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{PEO}_n$ -Spektrum bei Koordination auf und zwei Banden bei 1234 und 1289 cm^{-1} erscheinen. Die Aufspaltung beträgt 55 cm^{-1} . In Acetonitril ist diese Aufspaltung viel größer (72 cm^{-1} zwischen 1305 und 1233 cm^{-1}). Die Aufspaltung im $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{PEO}_n$ -Spektrum ist größer als in der Bleiverbindung (85 cm^{-1} zwischen 1239 und 1324 cm^{-1}). In Acetonitril ist die Aufspaltung genauso groß wie im $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ -Spektrum (1241 und 1313 cm^{-1}). In $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ ist die Aufspaltung nur 44 cm^{-1} (1299 und 1255 cm^{-1}). Grund für die unterschiedliche Größe der Aufspaltung ist das Verhältnis von Ladung zu Radius. Dieses ist in Zink besonders groß.

Die $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ -Bande verschiebt sich in keiner der Spektren durch Koordination. Sie ist immer bei etwa 1220 cm^{-1} zu finden. Aufgrund der Absorption des PEO und PPO im Bereich zwischen 1200 und 1050 cm^{-1} wurde keine Auswertung der

$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ -Bande in diesen Medien getroffen. In Acetonitril wird eine Verschiebung der Bande von 1156 cm^{-1} auf 1170 cm^{-1} für $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ und eine Verschiebung für $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ auf 1165 cm^{-1} beobachtet. Im Spektrum von $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2\text{PEO}_n$ findet sich eine Verschiebung der $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_3)$ -Bande von 1032 auf 1026 statt, in Acetonitril von 1033 auf 1020 cm^{-1} . In $\text{Zn}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ kann in beiden Medien keine Verschiebung festgestellt werden. Im Lithiumsalz wird neben der Bande des freien Triflats (1032 cm^{-1}) eine Bande bei 1040 cm^{-1} sichtbar. Es lässt sich damit in allen drei Verbindungen in beiden Medien für alle Banden die gleichen Aufspaltung- und Verschiebungstendenzen erkennen.

Triflat-Schwingungen in $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$, $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$

Die experimentellen und theoretischen Schwingungsfrequenzen der Triflatgruppe für $\text{NBu}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$, $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$, $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ können der Tabelle 4-3 entnommen werden. Die Spektren von sind in Abbildung 4-9 abgebildet. Die Schwingungen des freien Triflats sind in den Spektren aller drei Verbindungen wiederzufinden, da alle Triflat als Gegenionen besitzen. Sie sind in den Spektren blau markiert. Die Frequenzen stimmen in allen vier Verbindungen gut überein. Allein die $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_3)$ -Schwingung des Gegenions im Spektrum von $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ erscheint bei etwas höheren Wellenzahlen (1287 cm^{-1}). Der Grund ist eventuell eine Überlagerung mit einer $\delta_{\text{as}}(\text{NNH})$ -Schwingung. Außerdem ist in diesem Spektrum die $\nu_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ -Bande des freien Triflats bei 1226 cm^{-1} nicht sichtbar. Vermutlich wird diese durch die Vielzahl der Banden in diesem Bereich verdeckt. Außer diesen Abweichungen werden keine Frequenzverschiebungen beobachtet, die durch eventuell vorhandene Wasserstoffbrückenbindungen hervorgerufen werden könnten.

Im Spektrum von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ (Abbildung 4-9 oben) sind eindeutig die Schwingungsbanden des freien Triflats bei 1275 , 1226 , 1151 , 1028 , 754 , 635 , 574 und 517 cm^{-1} zu sehen. Der Vergleich zu dem Spektrum von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (Abbildung 4-9 Mitte) ergibt acht zusätzliche Schwingungen bei 1324 , 1234 , 1204 , 1182 , 1021 , 632 , 584 und 507 cm^{-1} . Diese Schwingungen sind auch im IR-Spektrum von $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ zu finden. Sie erscheinen teilweise bei exakt den gleichen Wellenzahlen (1324 , 1234 , 1207 , 1177 , 1022 , 632 , 585 und 508 cm^{-1})

DFT-Rechnungen und Zuordnung der Schwingungen in 3^{OTf}_{depe} und 6^{OTf}_{depe}

Im Spektrum von 6^{AN}_{depe} sind im Bereich zwischen 1350 und 1150 cm^{-1} drei Triflatbanden sichtbar. In dem von 3^{OTf}_{depe} sind es sechs (da die $\nu_s(\text{CF}_3)$ -Bande des freien Triflats nicht zu sehen ist), in dem von 6^{OTf}_{depe} sieben. Im Fall, dass bei der Koordination jede Entartung aufgehoben wird und die entstehenden Banden bei unterschiedlicher Energie auftreten als die des freien Ions, sind acht Banden für die Spektren mit Triflatligand und -gegenion zu erwarten.

Für die Zuordnung der Triflatschwingungen im IR-Spektrum des 3^{OTf}_{depe} -Komplexes (siehe Abbildung 4-9 unten) wurden DFT-Rechnungen an einem $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NNH}_2)(\text{dmpe})_2]^+\text{K}^-$ Komplex (3^{OTf}_{dmpe}) herangezogen. Die $\nu_{as}(\text{SO}_3)$ -Schwingung spaltet bei Koordination in zwei Banden auf. Die Größe der Aufspaltung ist vom Ladung-zu-Radius-Verhältnis des Metalls abhängig.^[100] Dieses Verhältnis ist in den Mo(IV)Komplexen sehr groß, so dass eine große Aufspaltung (90 cm^{-1}) erfolgt und zwei zusätzliche Banden bei 1324 und 1234 cm^{-1} erscheinen. Die Frequenz der $\nu_s(\text{SO}_3)$ -Schwingung verschiebt sich von 1031 auf 1022 cm^{-1} . Die beiden Banden sind im Raumtemperaturspektrum von 3^{OTf}_{depe} deutlich zu sehen, bei 10 K verschmelzen sie zu einem breiten Peak bei 1027 cm^{-1} . Die Lage der symmetrischen Schwingung der Trifluormethylgruppe $\nu_s(\text{CF}_3)$ wird durch die Koordination nicht verändert. Die entartete $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ -Schwingung spaltet auf in zwei Banden bei ca. 1207 und ca. 1177 cm^{-1} . Die DFT-Rechnung ermittelt für diese Schwingungen wesentlich höhere Frequenzen (1277 und 1218 cm^{-1}). Die Lage der Deformationsschwingung $\delta_s(\text{CF}_3)$ bleibt unverändert (759 cm^{-1}), scheint jedoch an Intensität zuzunehmen, wohingegen sich die Deformationsschwingung $\delta_s(\text{SO}_3)$ um 5 cm^{-1} auf 632 cm^{-1} verschiebt. Im Spektrum von 3^{OTf}_{depe} ist nur eine breite Bande bei 634 cm^{-1} mit Schulter bei ca. 626 cm^{-1} sichtbar. Auch die Entartung der Deformationsschwingung $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ bei 573 cm^{-1} wird aufgehoben und eine zweite Bande bei 583 cm^{-1} entsteht. DFT ergibt ebenfalls die Aufhebung der Entartung und Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die Deformationsschwingung $\delta_{as}(\text{SO}_3)$ verhält sich ebenso, doch die zweite Bande erscheint bei niedrigeren Wellenzahlen (507 cm^{-1}). Auch hier gibt die DFT-Rechnung die Aufhebung der Entartung und Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen wieder.

FT-Raman-Spektroskopie von 6^{AN}_{depe} , 6^{OTf}_{depe} und 3^{OTf}_{depe}

Die FT-Raman-Spektren von 6^{AN}_{depe} , 6^{OTf}_{depe} und 3^{OTf}_{depe} sind in Abbildung 4-11 gezeigt. Im Spektrum des 6^{AN}_{depe} -Komplexes (oben) treten deutlich die beiden ebenfalls IR-aktiven $\nu(C\equiv N)$ -Banden bei 2314 und 2277 cm^{-1} hervor. Im Spektrum von 3^{OTf}_{depe} hingegen sind die NH-Schwingungen $\nu_s(\text{NH})$ (3104 cm^{-1}) und $\delta_s(\text{NNH})_x$ (1625 cm^{-1}) nur angedeutet. Die $\nu_s(\text{SO}_3)$ -Schwingung liegen bei 1032 cm^{-1} für das freie und bei 1017 cm^{-1} für das koordinierte Triflat. Die $\delta_s(\text{CF}_3)$ -Schwingung tritt für das freie Triflat bei 752 cm^{-1} (6^{AN}_{depe}), 753 cm^{-1} (6^{OTf}_{depe}) und bei 757 cm^{-1} (3^{OTf}_{depe}) hervor. Die Schwingung des koordinierten Triflats liegt bei 763 cm^{-1} . Im IR-Spektrum von 6^{AN}_{depe} und 6^{OTf}_{depe} ist dagegen nur eine Bande bei 759 cm^{-1} sichtbar (siehe Abbildung 4-9). Die $\delta_{as}(\text{CF}_3)$ -Bande spaltet durch Koordination auf. In 6^{OTf}_{depe} und 3^{OTf}_{depe} ist außer einer Bande bei 572 cm^{-1} , die auch in 6^{AN}_{depe} sichtbar ist, noch eine zusätzliche Bande bei 583 cm^{-1} zu sehen. Im Raman-Spektrum von 6^{OTf}_{depe} und 3^{OTf}_{depe} weist die Bande der $\rho(\text{SO}_3)$ -Schwingung bei 348 cm^{-1} eine kleine Schulter bei $\sim 363 \text{ cm}^{-1}$ auf, die durch diese Schwingung im koordinierten Triflat erzeugt wird. Diese Gruppe verursacht darüber hinaus eine $\nu_s(\text{CS})$ -Bande bei 323 cm^{-1} (6^{OTf}_{depe}) bzw 320 cm^{-1} (3^{OTf}_{depe}). Die Schwingung des freien Ions ist in allen Spektren bei 314/311/316 cm^{-1} zu sehen. Zwischen 900 und 1000 cm^{-1} wird die Mo-N-Streckschwingung von Alkylimidokomplexen erwartet. Diese Schwingung hat im $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)$ eine Frequenz von 916 cm^{-1} , im $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NH})(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)$ eine Frequenz von 925 cm^{-1} .^[106]

Im Raman-Spektrum von 6^{AN}_{depe} sind zwei Banden bei 986 und 943 cm^{-1} zu sehen. Bande bei 986 ist ebenfalls im Spektrum von 3^{OTf}_{depe} zu beobachten, obwohl die $\nu(\text{MoN})$ -Bande bei anderen Wellenzahlen erwartet wird ($\nu(\text{WN})$ von $[\text{WF}(\text{NNH}_2)(\text{dppe})_2](\text{BF}_4)$ erscheint bei 581 cm^{-1}).^[65] Diese Bande ist auch im Spektrum von $[\text{Mo}(\text{Br})_2(\text{depe})_2]$ beobachtet (Siehe Kapitel 3.2.3, Abbildung 3-10). Somit könnte die Bande bei 943 cm^{-1} von der Mo-N-Schwingung in 6^{AN}_{depe} verursacht werden. Im Spektrum von 6^{OTf}_{depe} enthält eine kaum sichtbare Bande bei 963 cm^{-1} .

Tabelle 4-3. Experimentelle und mittels DFT errechnete Schwingungen des freien Triflats und des Triflatliganden in 3^{OTf}_{depe} , 6^{OTf}_{depe} und 6^{AN}_{depe} .

| Bezeichnung laut Ref ^[100] mit Sym- metrie | Schwin- gungs- zuordnung laut Ref ^[100] | NBu ₄ CF ₃ SO ₃ | DFT Triflat | DFT [Mo(OTf)(NEt) (dmpe) ₂] ⁺ | 3^{OTf}_{depe} 10 K | | 6^{OTf}_{depe} 10 K | | 6^{AN}_{depe} 10 K |
|--|--|--|---------------|--|--------------------------|----------------------|--------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | | | | Gegenion | <i>trans</i> -Ligand | Gegenion | <i>trans</i> -Ligand | Gegenion |
| v ₆ E | v _{as} (SO ₃) | 1270 | 1254/ 1254 | 1296 1128 | ~1287 | 1324/ 1234 | 1275 | 1324/ 1234 | 1275 |
| v ₁ A ₁ | v _s (CF ₃) (+δ(CF ₃)+ v(CS)) | 1223 | 1225 | 1209 | ~1226 | ~1226 | 1226 | 1226 | 1226 |
| v ₇ E | v _{as} (CF ₃) (+δ(CF ₃)) | 1148 | 1181/ 1180 | 1276/ 1223 | ~1155 | 1207/ 1178 | 1150 | 1204/ 1182 | 1151 |
| v ₂ A ₁ | v _s (SO ₃) | 1032 | 996 | 946 | 1031 | 1021 | 1031 | 1021 | 1028 |
| v ₃ A ₁ | δ(CF ₃) (+v(CS)) oder v(CF ₃) (+v(CS)) | 752 | 741 | 762 | | 759 | | 759 | 754/762 |
| v ₄ A ₁ | δ _s (SO ₃) | 638 | 623 | 612 | 634 | ~632 | 637 | 632 | 635 |
| v ₈ E | δ _{as} (CF ₃) | 573 | 557/ 558 | 568/ 553 | 573 | 573/ 585 | 573 | 573/ 583 | 573 |
| v ₉ E | δ _{as} (SO ₃) | 517 | 500/ 499 | 502/ 477 | 520 | 520/ 508 | 517 | 517/ 507 | 517 |
| v ₁₀ E | ρ(SO ₃) | 348 | 332 | 366/ 334 | 349 | ~363 | 348 | ~363 | 348 |
| v ₅ A ₁ | v _s (CS) | 312 | 293 | 311 | 316 | 320 | 311 | 323 | 314 |

Diese Zuordnung könnte zutreffend sein, da diese Schwingung in *trans*-Nitril-Komplexen bei höheren Wellenzahlen erscheint als in *trans*-Anion-Komplexen. Allerdings tritt in Alkylimidokomplexen häufig eine Kopplung der M-N-Streckschwingung mit der C-N-Streckschwingung auf, so dass diese Banden breit werden und häufig nicht zu erkennen sind.^[77] Durch eine Isotopensubstitution können in der Regel gesicherte Zuordnungen der Schwingungen der betreffenden Gruppe gemacht werden, doch ist dies bei schwachen Intensitäten oft nicht.

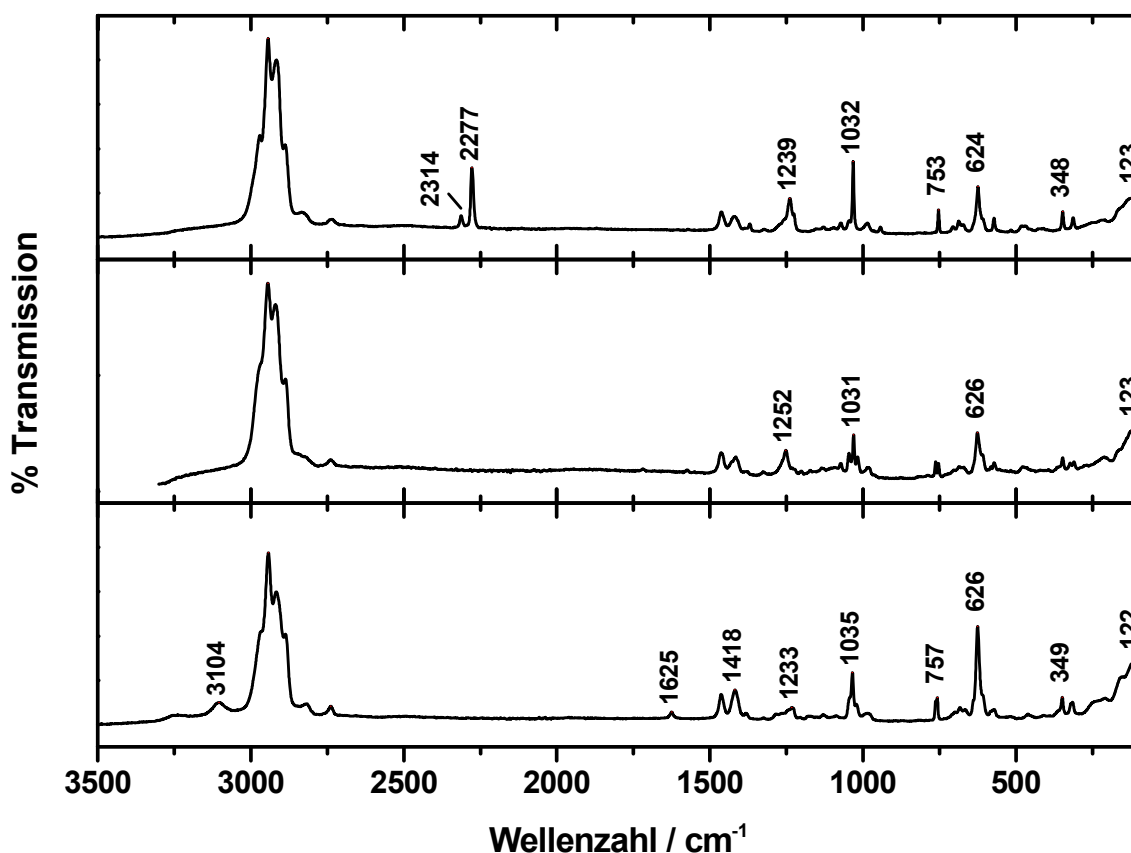


Abbildung 4-11. FT-Raman-Spektren von 6^{AN}_{depe} (oben), 6^{OTf}_{depe} (Mitte) und 3^{OTf}_{depe} (unten).

Mittels DFT-Rechnungen am Modellkomplex $[Mo(OTf)(N\dot{E}t)(dmpe)_2]^+$ wurden die Frequenzen für die C-C-Streckschwingung (972 cm^{-1}) und die C-N-Streckschwingung ($1300/1303\text{ cm}^{-1}$) ermittelt. Diese Schwingung wurde in $[MoCl(N\dot{E}t)(dppe)_2]^+$ bei 1230 cm^{-1} gefunden. Sie könnte in den Raman-Spektren von 6^{AN}_{depe} und 6^{OTf}_{depe} bei 1239 bzw. 1252 cm^{-1} zu finden sein. Diese Banden sind im Spektrum von 3^{OTf}_{depe} nicht zu erkennen. In den IR-Spektren ist zwischen 1200 und 1300

cm^{-1} eine Vielzahl von Schwingungen sichtbar, so dass die C-N-Streckschwingung dort nicht zu erkennen ist. Für den Modellkomplex $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{dmpe})_2]^{2+}$ wurden die Frequenzen 932 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C}(\text{AN}))$), 971 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C}(\text{NEt}))$) und 1282 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$) erhalten. Dies deutet daraufhin, dass die beiden Signale bei 986 und 943 cm^{-1} der $\nu(\text{C-C}(\text{NEt}))$ - und $\nu(\text{C-C}(\text{AN}))$ -Schwingung zuzuordnen sind. Die C-N-Streckschwingung finden sich möglicherweise bei 1239 cm^{-1} im Spektrum von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und bei 1252 cm^{-1} im Spektrum von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$. Im $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)$ -Komplex wurde die Schwingung bei 1230 cm^{-1} beobachtet.^[106]

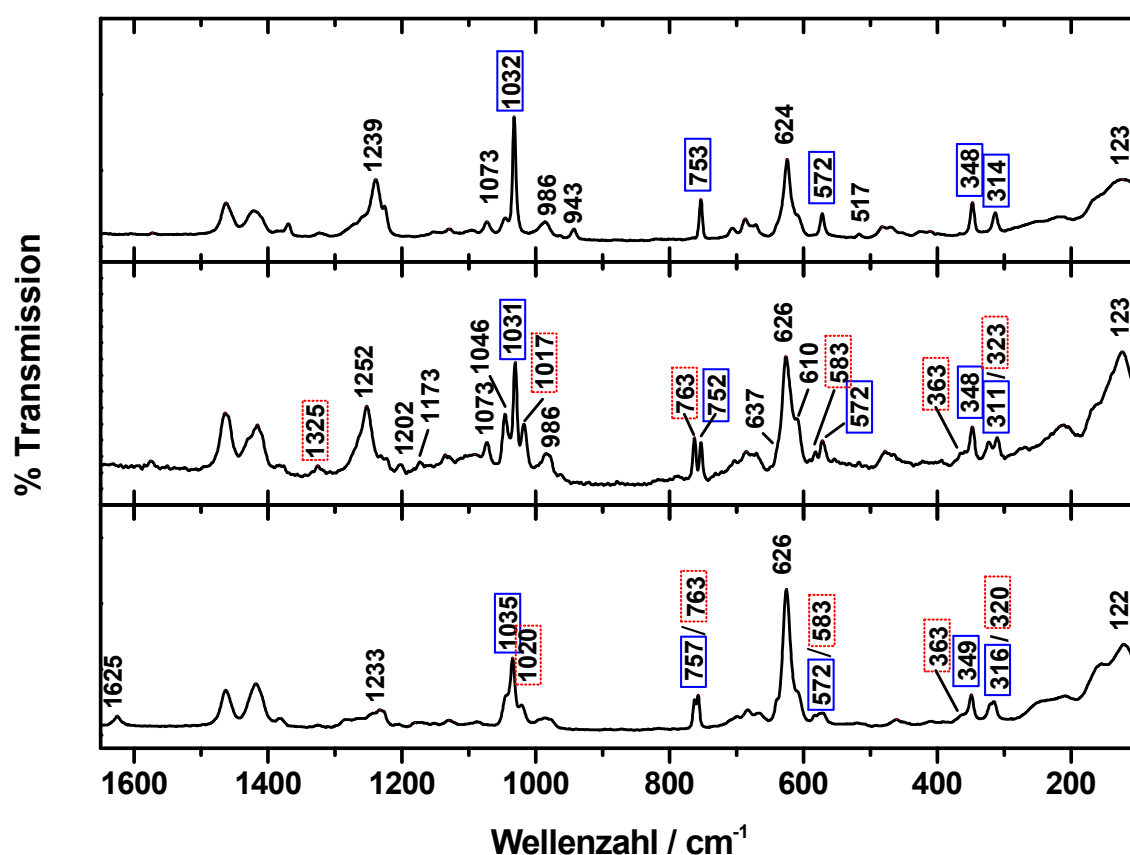


Abbildung 4-12. Ausschnitt der Raman-Spektren von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ (oben), $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (Mitte) und $3^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ (unten). Die dem Gegenion (Triflat) zugeordneten Schwingungen sind mit durchgezogenen Umrahmungen markiert, die des koordinierten Triflats mit gepunkteten Rahmen. In gestrichelte Umrahmungen sind die Frequenzen des (NNH₂)-Liganden gefasst.

4.2.3 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels konnten aus einer THF-Lösung des Komplexes $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ rosafarbene, stäbchenförmige Kristalle erhalten werden. Diese wurden mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. In Tabelle 4-5 sind die kristallographischen Parameter von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ zusammen gefasst. Das Zellvolumen beträgt 2084 \AA^3 . In der Elementarzelle befinden sich neben zwei Komplexmolekülen noch zwei Triflat-Gegenionen, sowie zwei THF-Moleküle mit fehlgeordneten Sauerstoffatomen. Der Komplex kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 4-13 dargestellt. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind der Tabelle 4-4 zu entnehmen. Alle N-Mo-P-Winkel sind größer als 90° , die P_4 -Ebene ist also leicht abgesenkt, wie es auch in $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)^{[107]}$ und $[\text{MoCl}(\text{NMe})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)^{[108]}$ der Fall ist. Der Winkel zwischen Molybdän, Stickstoff und Ethylrest beträgt 174.9° und ist somit fast linear, wie auch im $[\text{MoCl}(\text{NMe})(\text{dppe})_2](\text{PF}_6)$ -Komplex (177.7°). Er ist jedoch deutlich größer als der entsprechende Winkel im $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2](\text{BPh}_4)$ ($162.0^\circ/152.9^\circ$).

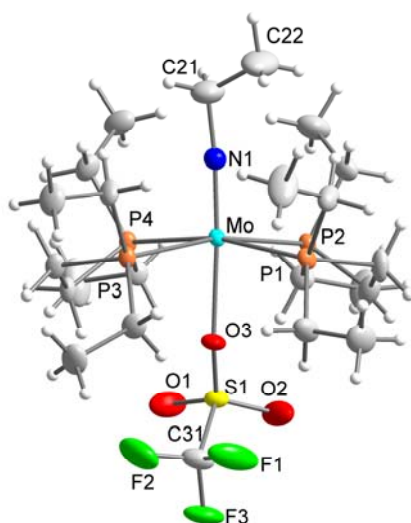


Abbildung 4-13. Kristallstruktur von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$.

Auch der N-C-C-Winkel ist in **6^{OTf}_{depe}** mit 112.2° größer als der Winkel in [MoCl(NEt)(dppe)₂](BPh₄) (104°). Der N-Mo-O-Winkel beträgt 176.0°. Der N-Mo-Cl-Winkel ist mit 178.2° bzw 178.9° unwesentlich größer. Der Dihedralwinkel P(1)-Mo-C(21)-C(22) beträgt 12.2°. Der Mo-N-Abstand beträgt 1.71 Å. Im [MoCl(NEt)(dppe)₂](BPh₄) ist er geringfügig größer (1.73 Å), was im Zusammenhang mit dem kleinen Mo-N-C-Winkel steht. Der Imidostickstoff in **6^{OTf}_{depe}** ist also eindeutig sp-hybridisiert, während dieser im [MoCl(NEt)(dppe)₂](BPh₄)-Komplex einen geringen sp²-Hybridisierungscharakter besitzt. Dies zeigt die Unterschiede im Elektronendonierungsverhalten der *trans*-Liganden. Der Chloridligand doniert deutlich mehr Elektronendichte auf den Imidoliganden als der Triflatligand so dass die Bindungsordnung im [MoCl(NEt)(dppe)₂](BPh₄)-Komplex-Komplex etwas kleiner ist als drei. Falls die Zuordnung der Mo-N-Schwingungsbanden (siehe Kapitel 4.2.2) zutreffend ist, spiegelt ebenfalls die Lage dieser Banden die Hybridisierungsverhältnisse wider. [MoCl(NEt)(dppe)₂](BPh₄) besitzt mit 916 cm⁻¹ eine viel geringere Frequenz als **6^{OTf}_{depe}** mit 963 cm⁻¹. Diese Zuordnung ist aufgrund der geringen Intensität und der Tatsache, dass keine Isotopensubstitution unternommen wurde nicht zweifelsfrei belegt.

Tabelle 4-4. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **6^{OTf}_{depe}** durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| Mo(1)-N(1) | 1.707(4) | P(1)-Mo(1)-P(2) | 78.74(3) |
| Mo(1)-O(3) | 2.278(3) | P(4)-Mo(1)-P(2) | 99.26(3) |
| Mo(1)-P(3) | 2.5157(10) | P(3)-Mo(1)-P(4) | 79.55(3) |
| Mo(1)-P(4) | 2.5271(11) | P(3)-Mo(1)-P(1) | 99.63(3) |
| Mo(1)-P(1) | 2.5334(10) | P(3)-Mo(1)-P(2) | 167.45(3) |
| Mo(1)-P(2) | 2.5422(10) | P(4)-Mo(1)-P(1) | 167.29(3) |
| N(1)-C(21) | 1.457(6) | | |
| C(21)-C(22) | 1.459(9) | S(1)-O(3)-Mo(1) | 150.87(18) |
| | | C(21)-N(1)-Mo(1) | 174.9(4) |
| N(1)-Mo(1)-O(3) | 176.03(16) | N(1)-C(21)-C(22) | 112.2(5) |
| N(1)-Mo(1)-P(3) | 95.51(13) | | |
| O(3)-Mo(1)-P(3) | 83.46(8) | | |
| N(1)-Mo(1)-P(4) | 94.35(13) | | |
| O(3)-Mo(1)-P(4) | 81.70(8) | | |
| N(1)-Mo(1)-P(1) | 98.35(13) | | |
| O(3)-Mo(1)-P(1) | 85.60(8) | | |
| C(21)-N(1)-Mo(1) | 174.9(4) | | |
| N(1)-Mo(1)-P(2) | 97.04(13) | | |
| O(3)-Mo(1)-P(2) | 84.01(8) | | |

Tabelle 4-5. Kristallographische Parameter von **6^{OTf}_{depe}**.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Summenformel | C ₂₈ H ₆₁ F ₆ MoNO ₇ P ₄ S ₂ |
| Molekulargewicht | 921.72 g/mol |
| Messtemperatur | 170(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | P2 ₁ |
| Gitterparameter | a = 10.5000(6) Å b = 15.7795(12) Å c = 12.9565(7) Å α = 90° β = 103.844(6)° γ = 90° |
| Zellvolumen | 2084.3(2) Å ³ |
| Z | 2 |
| Berechnete Dichte | 1.469 Mg/m ³ |
| Absorptionskoeffizient | 0.635 mm ⁻¹ |
| F(000) | 960 |
| Kristallgröße | 0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³ |
| θ-Bereich der Datensammlung | 2.38 to 27.10°. |
| Indexbereich | -12 ≤ h ≤ 12, - 20 ≤ k ≤ 20, -16 ≤ l ≤ 16 |
| Beobachtete Reflexe | 20909 |
| Unabhängige Reflexe | 8907 [R(int) = 0.0317] |
| Completeness to θ = 27.10° | 96.5 % |
| Strukturverfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares gegen F ² |
| Daten / restraints / Parameter | 8907 / 1 / 451 |
| Goodness-of-fit on F ³ | 1.085 |
| R [I > σ(I)] | R1 = 0.0374, wR2 = 0.0918 |
| R (alle Reflexe) | R1 = 0.0412, wR2 = 0.0934 |
| Extinktionkoeffizient | 0.0112(8) |
| δF | 1.218 and -0.685 e.Å ⁻³ |

4.2.4 UV/Vis-Spektroskopie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ $(6^{\text{AN}}_{\text{depe}})$ und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Das UV/Vis-Spektrum von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ in Acetonitril ist Abbildung 4-14 zu sehen. Mit Hilfe der in Kapitel 4.3 beschriebenen DFT-Rechnungen wurde eine Zuordnung der beobachteten Banden getroffen. Die Absorptionsbande bei 543 nm wird durch einen Ligandenfeldübergang ($d_{xy} \rightarrow d_{xz}$) verursacht, der den HOMO-LUMO-Übergang darstellt ($\epsilon = 60\text{-}70 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Diese Bande ist im $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NH})(\text{dppe})_2]^{2+}$ -Komplex bei 525 nm zu finden, in $[\text{Mo}(\text{N}_3)(\text{NH})(\text{depe})_2]^+$ bei 518 nm ($\epsilon = 145 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und in $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ bei 510 ($\epsilon = 75 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).^[74, 106] Weiterhin ist eine Bande mit einem Absorptionsmaximum bei 243 nm zu erkennen, welche durch einen Charge-Transfer-Übergang ($d_{xz} \rightarrow p(\text{Mo})_{\text{p}_x}(\text{AN})$) verursacht wird ($\epsilon = 7500 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Eine weitere Absorptionsbande bei 320 nm wird ebenfalls einem Ligandenfeldübergang ($d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2} / d_{xz} \rightarrow d_{z^2}$) zugeordnet. Das Abfallen des Spektrums im Wellenlängenbereich $<220 \text{ nm}$ wird durch die Absorption von Acetonitril verursacht.

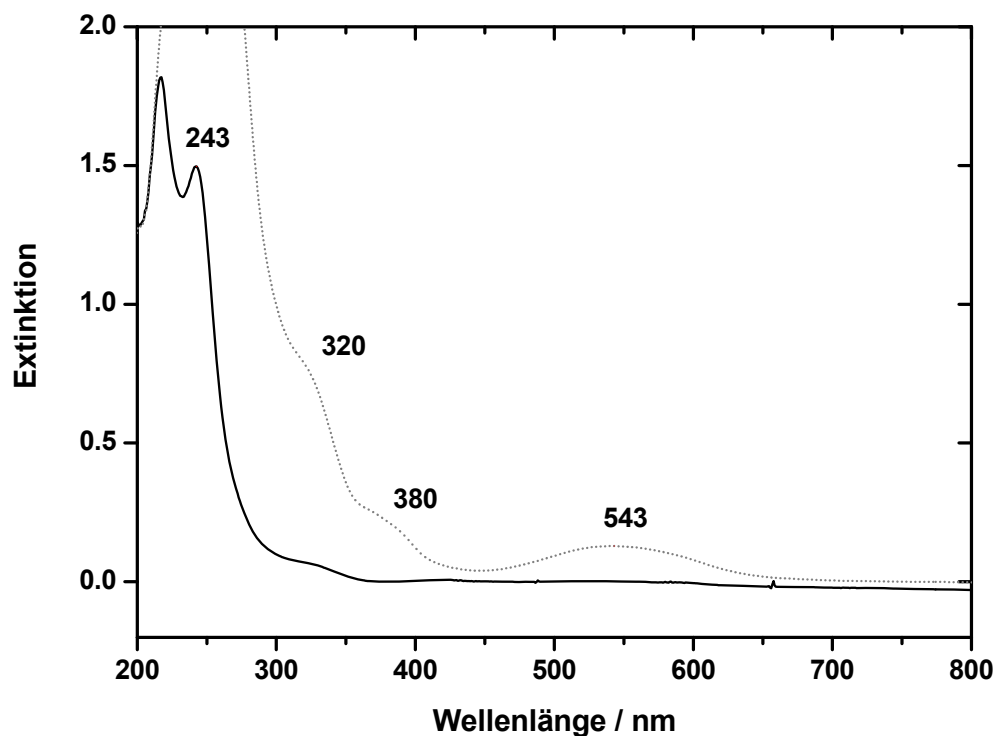


Abbildung 4-14. UV/Vis-Spektren von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Acetonitril; Durchgezogene Linie: 2 mmol/L, gepunktete Linie: 20 mmol/L. Schichtdicke: 0.1 cm.

Durch Lösen in THF verschiebt sich der Ligandenfeldübergang von 543 auf 511 nm, denn durch Koordination des Triflats an das Metallzentrum vergrößert sich der Abstand zwischen d_{xy} und d_{xz}/d_{yz} . Der Grund hierfür ist die antibindende Wechselwirkung des d_{xz} - und d_{yz} -Orbitals mit dem *trans*-Liganden (Triflat), der diese beiden Orbitale energetisch anhebt. Im **6^{AN}_{depe}**-Komplex hat die Wechselwirkung mit dem *trans*-Liganden (Acetonitril) bindenden Charakter. Das UV/Vis-Spektrum von **6^{OTf}_{depe}** als KBr-Pressling ist in Abbildung 4-15 gezeigt, da die Absorption von THF keine Spektrenaufnahme bis 200 nm erlaubt und andere Lösungsmittel wie bereits gezeigt unter Abspaltung des Triflatliganden koordinieren (siehe Kapitel 4.2.1).

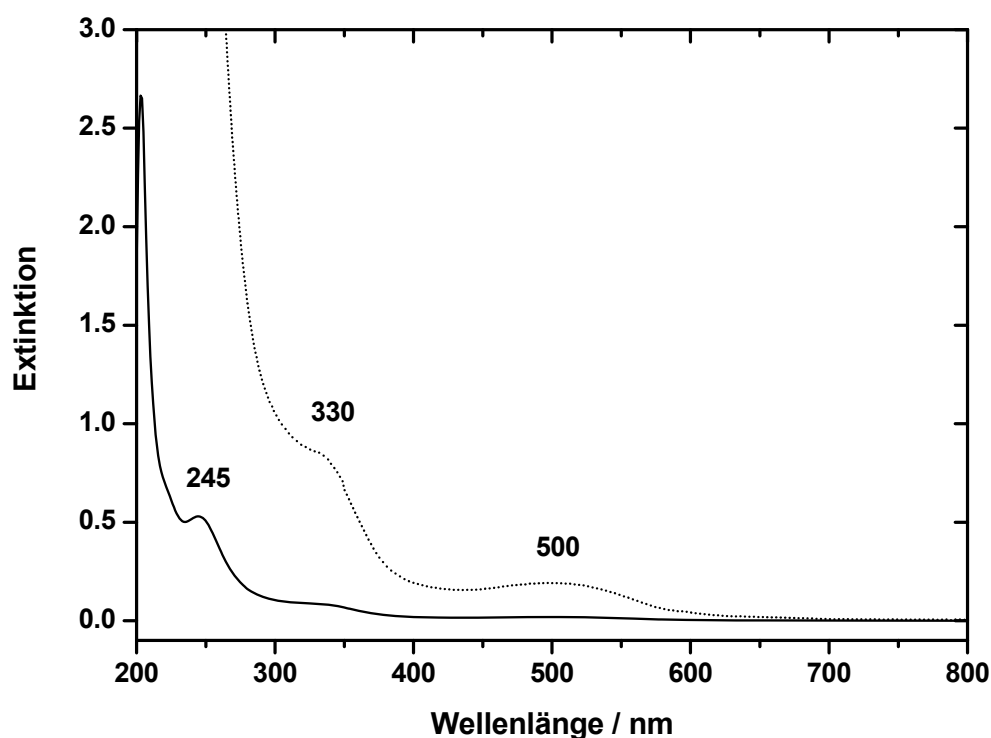


Abbildung 4-15. UV/Vis-Spektrum von **6^{OTf}_{depe}** in KBr (durchgezogene Linie). Das gepunktete Spektrum wurde zehnfach vergrößert.

Im Bereich zwischen 300 und 400 nm ist nur noch eine Bande bei 330 nm sichtbar, welche ebenfalls von den Übergängen $d_{xz} \rightarrow d_{x^2-y^2}/d_{xz} \rightarrow d_{z^2}$ stammt. Die Charge-Transfer-Bande bei 245 nm hat sich im Vergleich zum **6^{AN}_{depe}** kaum verschoben. Ein Vergleich der UV/Vis-Spektren von **6^{AN}_{depe}** und **6^{OTf}_{depe}** in Lösung in THF ist in Abbildung 4-16 dargestellt. Der Extinktionskoeffizient des HOMO-LUMO-Übergangs in **6^{OTf}_{depe}** bei 500 nm wurde auf $\epsilon = 50\text{--}60 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bestimmt ($\epsilon_{330\text{nm}} = 310 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

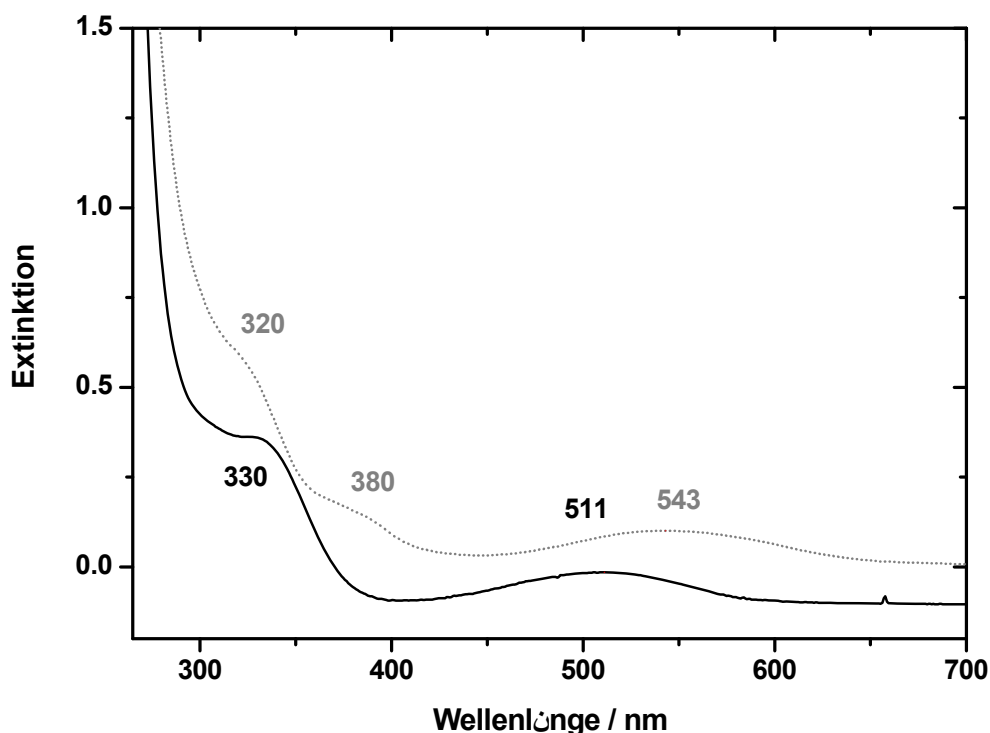


Abbildung 4-16. Vergleich der UV/Vis-Spektren der 15 mM Lösungen von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Acetonitril (gepunktete Linie) und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in THF (durchgezogene Linie). Schichtdicke: 0.1 cm.

4.2.5 Elektrochemische Untersuchungen an

$[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$ ($6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$) und

$[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})$ ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$)

Zur Bestimmung des Reduktionspotentials wurden Cyclovoltammogramme von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in An- und Abwesenheit von Phenol als Protonenquelle aufgenommen. Die elektrochemischen Untersuchungen von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ wurden in einem Elektrolyten von 0.1 M NBu_4PF_6 in Acetonitril durchgeführt; die Cyclovoltammogramme von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ wurden in 0.1 M NBu_4OTf oder NBu_4PF_6 in THF aufgenommen, da NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde, dass in diesem Lösungsmittel nur Triflat und nicht THF an das Metallzentrum koordiniert (siehe Kapitel 4.2.1). Alle angegebenen Potentiale beziehen sich auf das Fc^+/Fc -System. Für ein besseres Verständnis sind alle denkbaren Inter-

mediate, die bei der Reduktion von 6^{AN}_{depe} und 6^{OTf}_{depe} mit oder ohne Phenol entstehen können, am Ende des Kapitels in Abbildung 4-26 gezeigt. Dort werden auch die möglichen zugehörigen Redoxpotentiale diskutiert, nach denen die Peakzuordnung und Mechanismusentwicklung vorgenommen wurde. Die dort verwendete Nummerierung wird im Folgenden angewendet. Zum Vergleich sind die von Alias *et al.* für die von ihm untersuchten $[MoX(NR)(dppe)_2]^+$ -Komplexe ($R = Et, CH_2Ph$; $X = Cl, I$) postulierten Spezies sind in Abbildung 4-27 dargestellt. Die Redoxprozesse, die während der elektrochemischen Untersuchungen auftreten werden mit Buchstaben bezeichnet.

CV an $[Mo(OTf)(NEt)(depe)_2](OTf)$ (6^{OTf}_{depe}) in THF

Cyclovoltammogramme von 6^{OTf}_{depe} bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten sind in Abbildung 4-17 dargestellt. Das in der Abbildung links dargestellte CV wurde bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mVs^{-1} aufgenommen, das rechts bei 1000 mVs^{-1} . In beiden CVs ist ein Reduktionspeak bei -2.2 V (Prozess **A**) zu sehen. Diese Reduktion verläuft irreversibel, eine neue Spezies entsteht, die bei -1.8 V (Prozess **C**) reoxidiert wird. Die Peaks sind aufgrund der relativ langsamen Diffusion in THF breit. Das Verhältnis der Peakhöhen von Reoxidation und Reduktion verändert sich mit Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit leicht. Die Höhe des Reoxidationspeaks vergrößert sich dabei im Vergleich zum Reduktionspeak geringfügig. Der Grund hierfür ist zum einen die Diffusion, die aufgrund der kürzeren Messzeit kleiner ist, so dass sich mehr reduzierte Spezies an der Elektrode befindet. Zum anderen zeigt dies, dass die bei der Reduktion erzeugte Spezies nicht unbegrenzt lange stabil ist. Der Effekt ist von Messung zu Messung unterschiedlich, was darauf hindeutet, dass wahrscheinlich eine geringe Kontamination mit Sauerstoff das empfindliche Intermediat langsam zerstört. Ein zweiter kleiner Reoxidationspeak ist bei -0.7 V (Prozess **E**) zu sehen. Die Peakhöhe des Prozess **E** nimmt bei höheren Geschwindigkeiten deutlich ab. Dies deutet daraufhin, dass die im Prozess **E** oxidierte Spezies langsam aus der (im Prozess **A**) reduzierten Spezies entsteht. Der Oxidationsprozess dieser Spezies ist reversibel bei einem Peaksplit von 63 mV . Das Halbstufenpotential liegt etwa bei -0.78 V . Weiterhin wird im zweiten

Durchlauf ein kleiner Reduktionspeak (**D**) bei -1.97 V sichtbar (Abbildung 4-17 links). Dieser Peak wächst bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten deutlich an. Daraus kann geschlossen werden, dass nach Reduktion und anschließender Reoxidation eine neue Spezies entsteht, die jedoch nur eine kurze Lebensdauer besitzt. Im zweiten Durchlauf ist der Reduktionspeak bei -2.2 V kleiner als im ersten, da sich der Ausgangskomplex nicht zu 100 % wieder gebildet hat, sondern ein Teil schon bei -1.97 V reduziert wird. Die Peakhöhe des Oxidationspeaks ist jedoch in beiden Durchläufen fast identisch, es scheint also durch die Reduktion beider Spezies dasselbe Produkt zu resultieren.

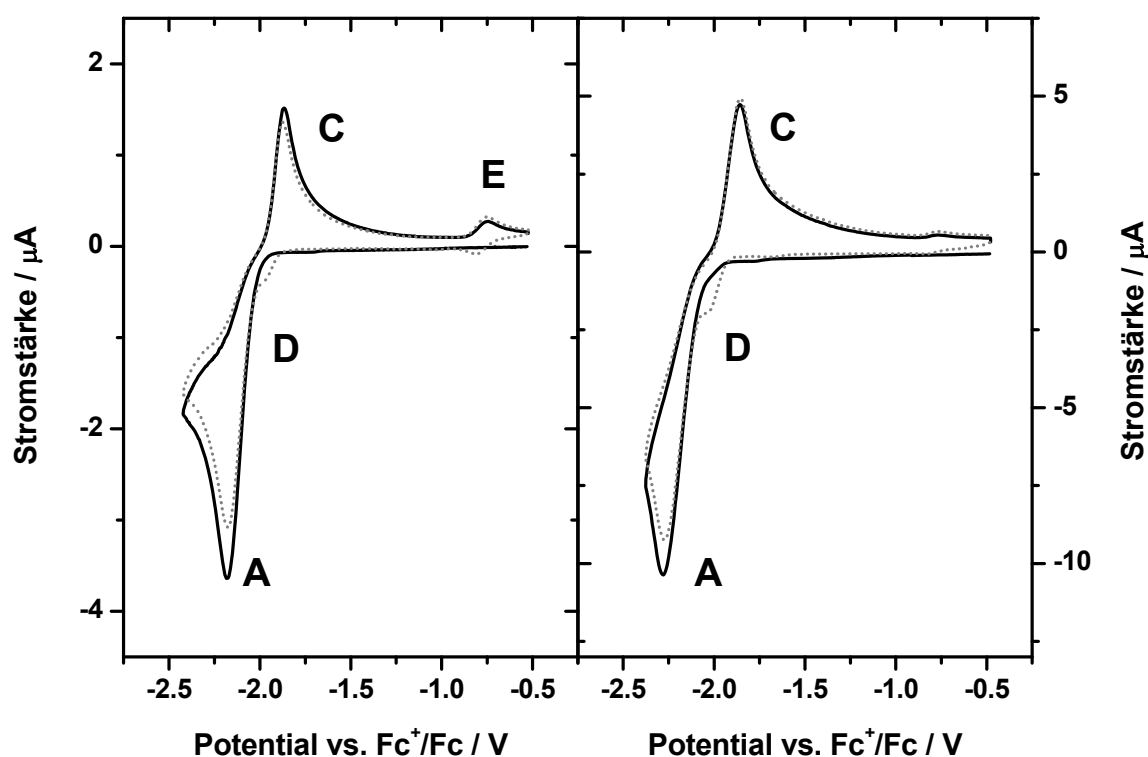


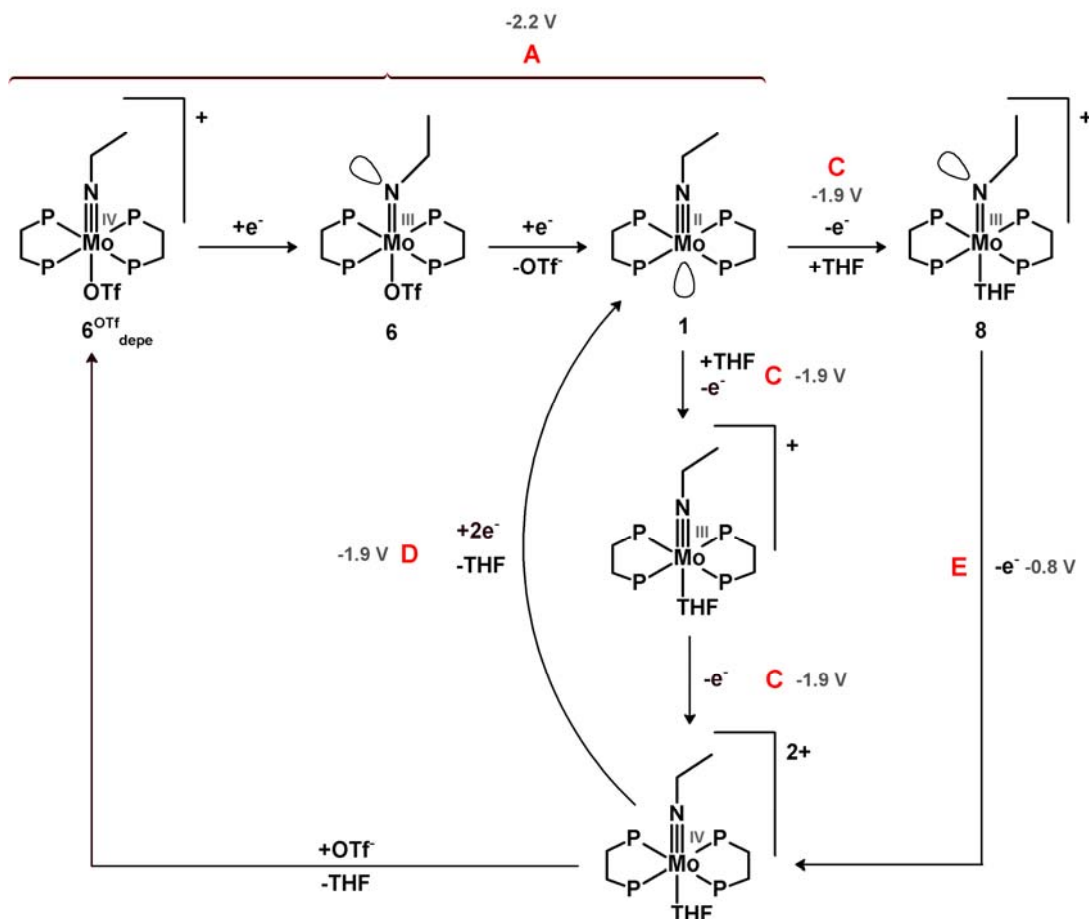
Abbildung 4-17. Cyclovoltammogramme von 6^{OTf}_{depe} (NBu_4PF_6/THF); links: Vorschubgeschwindigkeit: 100mVs^{-1} ; rechts: Vorschubgeschwindigkeit: 1000mVs^{-1} . Durchgezogene Linie: 1. Durchlauf, gepunktete Linie: 2. Durchlauf.

Die Cyclovoltammogramme des 6^{OTf}_{depe} -Komplexes weisen große Ähnlichkeit mit demjenigen des $[MoCl(NEt)(dppe)_2]^+$ -Komplexes (siehe Abbildung 4-1) auf, dessen Reduktionspotential ebenfalls bei -2.2 V liegt (Vergleiche Kapitel 0 oben).^[78] Wie dort angeführt wird der entsprechende Iodokomplex $[MoI(NEt)(dppe)_2]^+$ bei -2.0 V reduziert. Das Redoxidationspotential jedoch ist für beide Komplexe identisch (-1.6 bis -1.51 V), da es sich um dieselbe fünffachkoordinierte Mo(II)-

Spezies (**P1**) handelt (siehe Abbildung 4-27). Der Oxidationspeak (**C**) der reduzierten fünffach koordinierten depe-Spezies liegt bei niedrigeren Potentialen (-1.8 V, 1) als der entsprechende dppe-Komplex, da die hohe Elektronendichte am Metallzentrum von dem Phenylphosphinliganden dppe besser stabilisiert wird als von dem Elektronen donierenden depe-Liganden. Der im zweiten Messzyklus zusätzlich auftretende Reduktionspeak (**D**) führt nach Alias *et al.* zum Komplex $[\text{Mo}(\text{LM})(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^{2+}$ (LM = Lösungsmittel), da er von der Art des Lösungsmittels abhängt. Der in den Messungen von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ beobachtete entsprechende Peak wird ebenfalls der sechsfach koordinierten Spezies $[\text{Mo}(\text{THF})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^{2+}$ zugeordnet, da der Abstand zwischen den beiden Stromspitzen (**C** und **D**) mit ca 100 mV für einen reversiblen Prozess ziemlich groß ist. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um die Reduktion der fünffach koordinierten Mo(IV)-Spezies handelt. Der zweite kleinere Reoxidationspeak (**E**) wird von Alias *et al.* nicht beobachtet oder nicht diskutiert.

Im Unterschied zu dem System von Alias *et al.* ist die Reduktion (Prozess **A**) auch bei Temperaturen von -36 °C völlig irreversibel. Dies deutet auf eine schnellere Abstoßung des *trans*-Liganden hin. Der Triflatligand, der sich ja wie gezeigt von den meisten anderen Lewisbasen verdrängen lässt, ist vermutlich so schwach gebunden, dass er bei der Reduktion noch deutlich schneller abgestoßen wird als der stärker gebundene Chloridligand. Ein Vorschlag für ein Reaktionsschema für die beobachteten Prozesse von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in THF ist in Schema 4-9 abgebildet; die im Cyclovoltammogramm sichtbaren Prozesse sind im Reaktionsschema mit den entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet. Wie im Schema nach Alias *et al.* (siehe Kapitel 2.2.3.2, Schema 4-6) erfolgen nach der Ein-Elektron-Reduktion sofort die Abstoßung des *trans*-Liganden und die Übertragung des zweiten Elektrons. Der Grund hierfür ist die antibindende Wechselwirkung des nun besetzten d_{yz} -Orbitals mit dem Triflatrest. Diese Schritte sind in Bereich **A** zusammengefasst. Die fünffach koordinierte, reduzierte Spezies kann nun wieder um zwei Elektronen oxidiert werden (**C**), wobei ein Lösungsmittelmolekül koordinieren kann. Dieser zweifach-positiv geladene THF-Komplex wird bei höheren Potentialen reduziert als der Ausgangskomplex (**D**). Das Solvensmolekül wird jedoch schnell gegen ein Triflation

ausgetauscht, so dass der Ausgangskomplex wieder erhalten wird. Nach der ersten Reduktion erfolgt die Abstoßung des Triflats und die Übertragung des zweiten Elektrons so schnell, dass keine Reversibilität sichtbar ist. Der Reaktionsschritt **B** wird hier also im Gegensatz zur Reaktion von Alias *et al.* nicht beobachtet.



Schema 4-9. Reduktion und Reoxidation von 6^{OTf}_{depe} .

Die Zwei-Elektronen-Reoxidation, die in Schema 4-9 im Schritt **C** stattfindet, setzt sich eigentlich aus drei Schritten zusammen – eine Ein-Elektron-Oxidation, der THF-Koordination und der zweiten Einelektron-Oxidation. Der Großteil der Mo(II)-Komplex-Moleküle wird bei -1.93 V direkt zur Mo(IV)-Spezies oxidiert (**C**); Bei einem kleinen Teil kann es jedoch nach der Ein-Elektron-Oxidation zur Abwinkelung des Ethylimidoliganden kommen und somit zur Koordination von THF, so dass die 6-fach koordinierte Mo(III)-Spezies mit abgewinkelter Ethylimidoreste entsteht; damit verschiebt sich das Oxidationspotential und dieser Komplex wird erst bei -0.75 V zur Mo(IV)-Spezies oxidiert (**E**). Möglicherweise wird diese Ein-Elektron-Oxidation auch durch Spuren von

Luftsauerstoff durchgeführt. Eine dritte Möglichkeit ist die Komproportionierung der erzeugten Mo(II)-Spezies mit dem Ausgangskomplex (Mo(IV)) zum Mo(III)-Komplex. Eine Chronoamperometrie zur Belegung des Zwei-Elektron-Prozesses war in THF aufgrund der schlechten Ladungsdiffusion nicht möglich. Die Übereinstimmungen in den Cyclovoltammogrammen von 6^{OTf}_{depe} und $[MoCl(NEt)(dppe)_2]^+$ sprechen jedoch dafür, dass es sich auch bei 6^{OTf}_{depe} um eine Zwei-Elektron-Reduktion handelt.

CV an $[Mo(NCCH_3)(NEt)(depe)_2](OTf)_2$ (6^{AN}_{depe}) in Acetonitril

In Abbildung 4-18 ist ein Vergleich der Cyclovoltammogramme von 6^{AN}_{depe} und 6^{OTf}_{depe} gezeigt. Das Cyclovoltammogramm von 6^{AN}_{depe} weist einen Reduktionspeak bei -1.98 V (**A**) auf; im Vergleich dazu geben Alias *et al.* für den entsprechenden dppe-Komplex ein Reduktionspotential von -1.67 V an.^[78] Der Reduktionspeak von 6^{AN}_{depe} zeigt im Gegensatz zu 6^{OTf}_{depe} ein gewisses Maß an Reversibilität (**B**) ($\Delta E = \sim 50$ mV), die Höhe des Reoxidationspeaks beträgt jedoch nur ein Fünftel der Höhe des Reduktionspeaks.

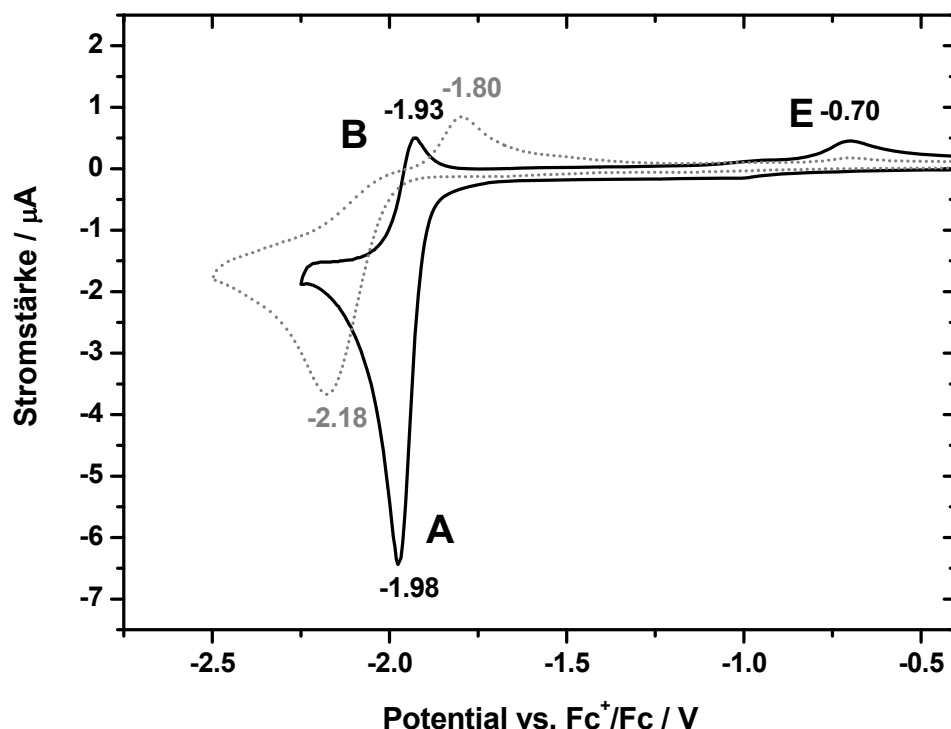


Abbildung 4-18. Cyclovoltammogramme von 6^{AN}_{depe} (NBu₄PF₆/Acetonitril) (durchgezogene Linie) und 6^{OTf}_{depe} (NBu₄PF₆/THF) (gepunktete Linie); Vorschubgeschwindigkeit: 100mVs⁻¹.

Bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten (1000 mVs^{-1}) wächst das Verhältnis von Reoxidations- zu Reduktionspeak an (auf etwa $0.6 : 1$) (siehe Abbildung 4-19). Der Peaksplit beträgt bei dieser Vorschubgeschwindigkeit 79 mV . Aus dem Anwachsen des Reoxidationspeaks kann gefolgert werden, dass der reduzierte Komplex nur eine sehr kurze Lebensdauer hat. Dieses bei der Reduktion entstehende labile Intermediat kann bei hohen Vorschubgeschwindigkeiten reoxidiert werden, bei langsamen ist es jedoch schon größtenteils abreagiert. Ein zweiter kleiner Reoxidationspeak ist bei -0.7 V (**E**) zu sehen. Die Höhe dieses Peaks nimmt im Verhältnis zum Reduktionspeak nicht mit höherer Vorschubgeschwindigkeit zu.

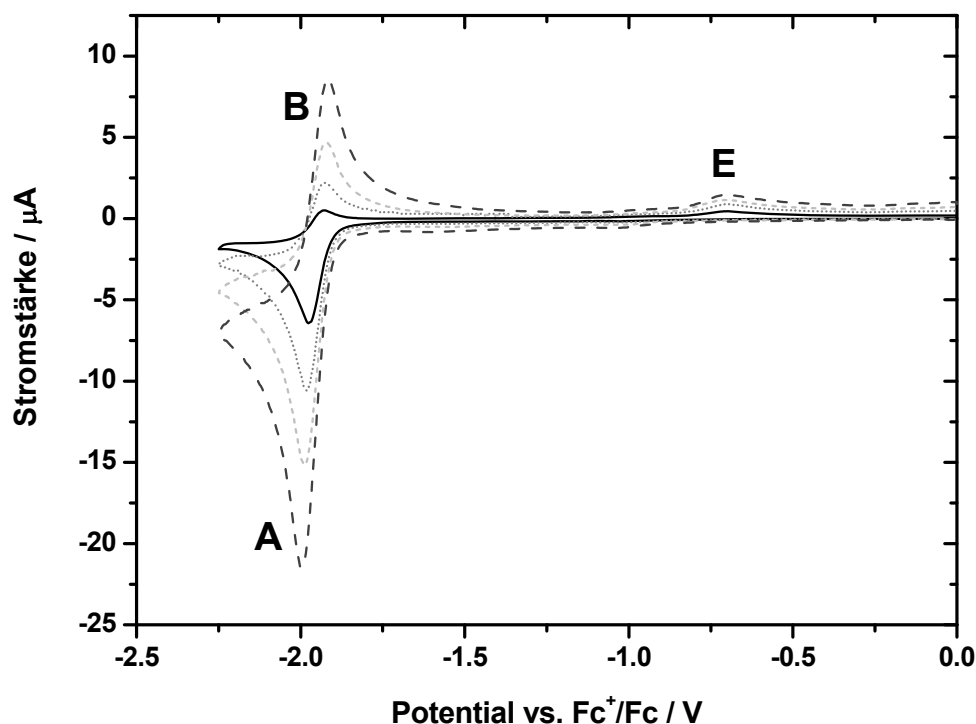


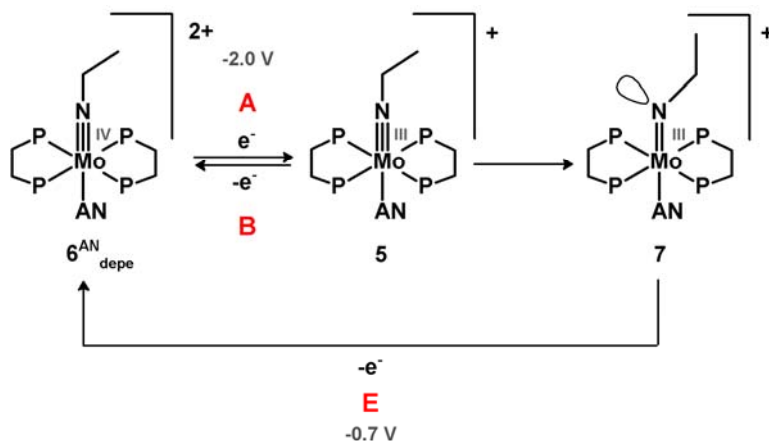
Abbildung 4-19. Cyclovoltammogramme von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$) bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten: 100 mVs^{-1} (durchgezogene Linie), 250 mVs^{-1} (gepunktete Linie), 500 mVs^{-1} (kurz gestrichelte Linie) und 1000 mVs^{-1} (lang gestrichelte Linie).

Beim Messen von zwei Zyklen tritt kein weiterer Reduktionspeak auf, was darauf hindeutet, dass bei der Oxidation wieder der Ausgangskomplex entsteht.

$6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ ist aufgrund der zweifachen positiven Ladung deutlich leichter zu reduzieren als der einfach geladene $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$. Der kleine Peaksplit zeigt, dass es sich dabei im Gegensatz zu $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ ($\Delta E = \sim 380 \text{ mV}$) um einen reversiblen Prozess

handelt. Die im Prozess **D** oxidierte Spezies ist ein Folgeprodukt des bei der Reduktion entstehenden Intermediats. Die geringe Peakhöhe lässt darauf schließen, dass es sich hierbei ebenfalls um eine kurzlebige Spezies handelt. Diese ist vermutlich reaktiv gegenüber Luftsauerstoff und Wasser. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten liegt das Produkt noch hauptsächlich als primäres Reduktionsprodukt vor, bei langsamen hat sich zwar das sekundäre gebildet, dieses lässt sich jedoch aufgrund von Diffusion und evtl. Nebenreaktionen nicht quantitativ zurückoxidieren.

Eine coulometrische Untersuchung durch die quantitative Reduktion von 25 mL einer 1 molaren $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ -Lösung ergab nun, dass pro Komplex nur ein Elektron übertragen wird. Die Lösung färbt sich durch die Reduktion gelb. Bei einem Potential von -2.0 V wird der Komplex durch die Übertragung eines Elektrons reduziert. Die reduzierte Spezies kann nach kurzer Zeit wieder zurückoxidiert werden, reagiert aber nach einiger Zeit weiter. Möglicherweise kommt es zu einer Abwinklung und dadurch zu einer Verschiebung des Oxidationspotentials zu höheren Werten. Die reduzierte Spezies ist extrem luftempfindlich.



Schema 4-10. Reduktion und Reoxidation von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$.

Das angenommene Reaktionsschema zu den elektrochemischen Untersuchungen ist in Schema 4-10 dargestellt. In Schritt **A** wird ein Elektron übertragen, das im Schritt **B** wieder entfernt werden kann. Durch die Reduktion wird ein Mo(III)-Komplex (**5**) erhalten, der aufgrund der π -rückbindenden Wechselwirkung der neu besetzten Orbitale nicht den *trans*-Liganden abstößt, wie es bei $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$, $[\text{MoI}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ der Fall ist. Durch die fehlende Abdis-

soziation des *trans*-Ligandens unterbleibt auch die zweite Elektronenübertragung. Der NEt-Rest winkelt nach einiger Zeit ab (**7**) und kann dann leichter zurück oxidiert werden (**E**), so dass der Ausgangskomplex erhalten wird (**6^{AN}_{depe}**).

Reduktion von 6^{OTf}_{depe} in Anwesenheit von Phenol

Zur Untersuchung des Mechanismus der Reduktion und Protonierung von Imidokomplexen im Chatt-Zyklus wurden auch CVs von **6^{OTf}_{depe}** und **6^{AN}_{depe}** in Anwesenheit von einem Äquivalent Phenol gemessen. Dafür wurde zunächst ein CV von Phenol aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 4-20 zu sehen. Phenol wird bei -2.2 V und somit bei einem ähnlichen Potential wie **6^{OTf}_{depe}** reduziert. Die Oxidation der erzeugten Spezies ist bei -0.35 V zu finden. Dieser Reoxidationspeak wurde in keinem der folgenden CVs von **6^{OTf}_{depe}** und **6^{AN}_{depe}** in Anwesenheit von Phenol beobachtet.

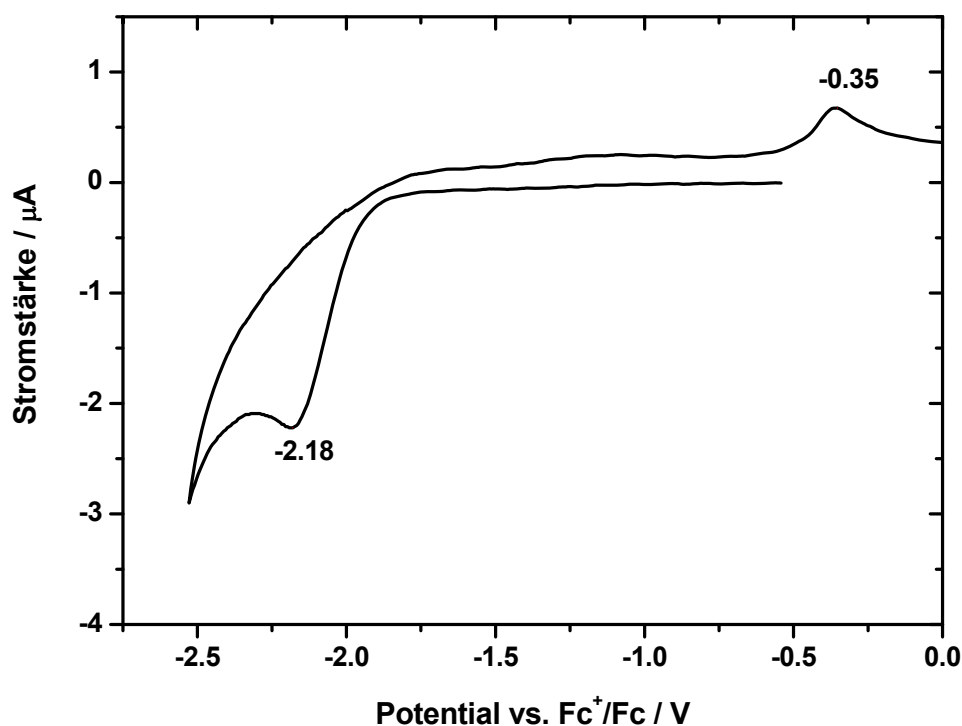


Abbildung 4-20. CV von Phenol (NBu₄OTf/THF). Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs⁻¹.

Bei der Reduktion von **6^{OTf}_{depe}** in Anwesenheit von Phenol ist das Reduktionspotential mit demjenigen der Reduktion des Komplexes ohne Phenol vergleichbar, während eine Verschiebung des Reoxidationspeaks zu höheren Potentialen

(-1.55 V, **C**) im Vergleich zum CV ohne Phenol sichtbar wird (siehe Abbildung 4-21). Der zweite sehr kleine Peak bei 0.7 V verschwindet und ein neuer Peak bei -0.8 V (**E**) entsteht. Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten (1000 mVs^{-1}) erscheint ein weiterer Peak bei -1.45 V (**C**) (siehe Abbildung 4-22). Auch unter dem Peak bei -0.8 V erscheint ein kleiner zusätzlicher Peak bei etwa -0.7 V.

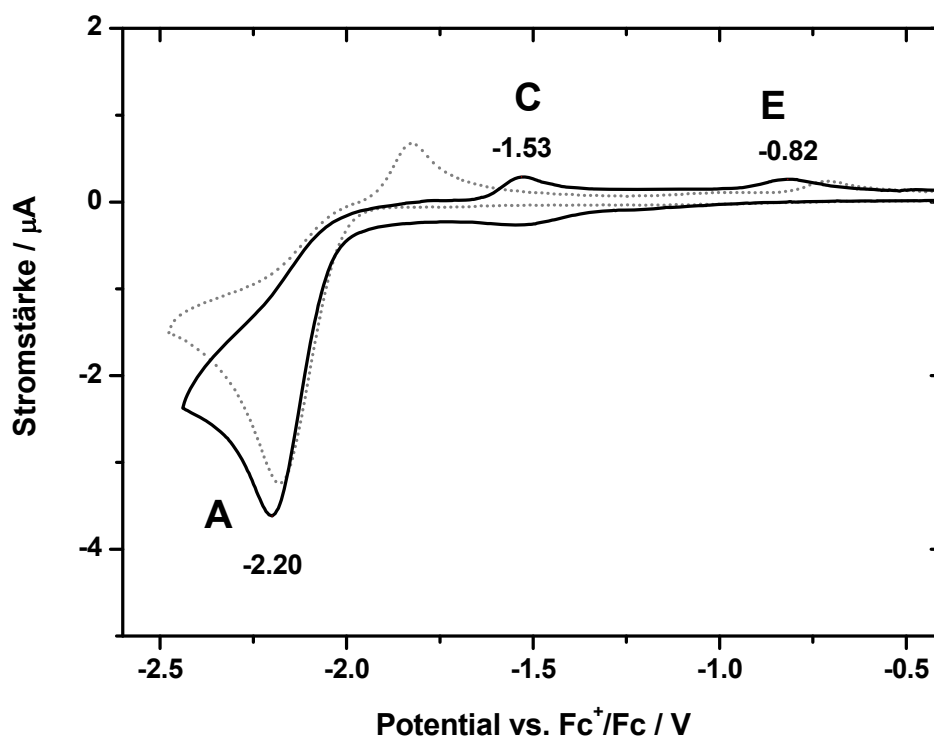


Abbildung 4-21. Cyclovoltammogramme von $6\text{OTf}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{THF}$) mit (durchgezogene Linie) und ohne Phenol (gepunktete Linie). Vorschubgeschwindigkeiten: 100 mVs^{-1}

Das zugehörige Reaktionsschema ist in Schema 4-11 abgebildet. Die dort verwendete Nummerierung wird im Folgenden angewendet. Nach der Reduktion (**A**) wird sofort ein Proton übertragen und der zweite Reduktionsschritt folgt. In Schritt **C** kann die generierte Spezies wieder zurückoxidiert werden. Geschieht dies schnell, so wird die Triflato-Spezies (**2**) zurückoxidiert. Nach einiger Zeit wird jedoch das Triflat gegen Phenolat ausgetauscht, so dass nur noch diese Spezies (**3**) zurückoxidiert werden kann. Die bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten anwachsenden Peaks sind also vermutlich die Triflatokomplexe, die sich bei langsamen Durchläufen schon in die Phenolatokomplexe umgewandelt haben. Der Komplex bleibt wohl während der gesamten Reaktion sechsfach koordiniert. Der Oxidationspeak bei -0.82 V deutet darauf hin, dass eine einfach-

positiv-geladene protonierte Mo(III)-Spezies entsteht, die vermutlich ein Phenolat als *trans*-Liganden trägt (10). Möglicherweise komproportioniert die erzeugte protonierte Mo(II)-Spezies (2) und das Mo(IV)-Edukt ($6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$) zu zwei Mo(III)-Phenolato-Komplexen (10). Eine zweite Möglichkeit ist die Oxidation der Mo(II)-Spezies durch Spuren von Luftsauerstoff. Das Reaktionsschema der Komproportionierung ist in Schema 4-12 zu sehen.

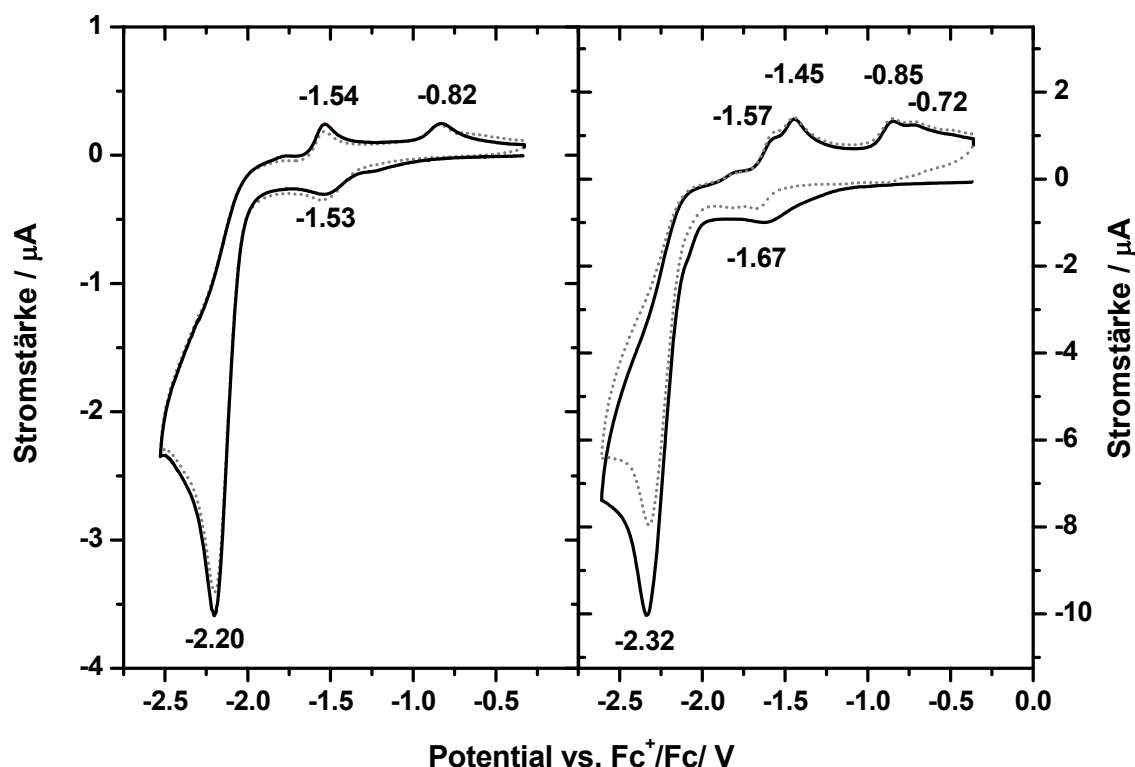
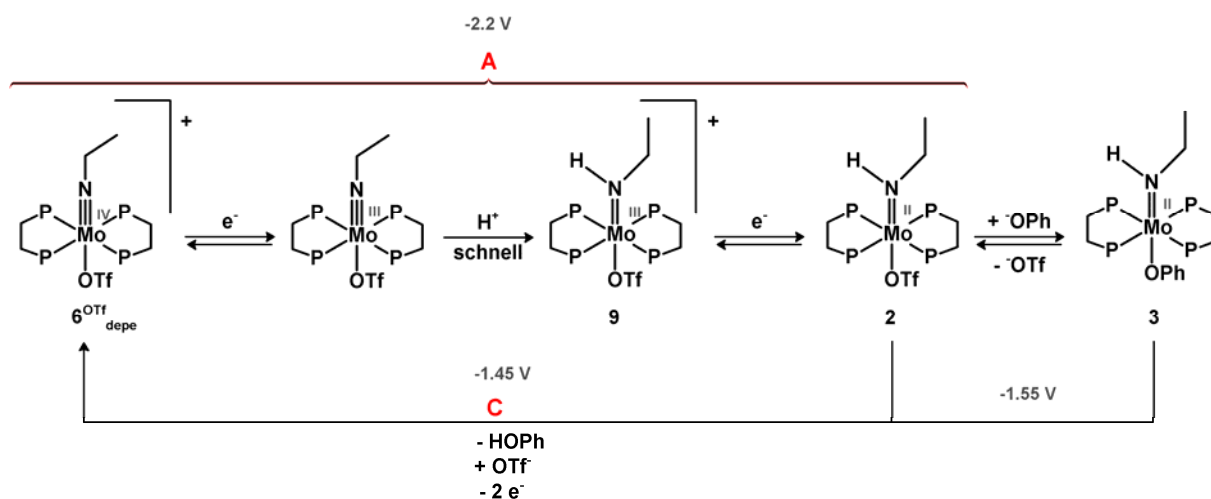
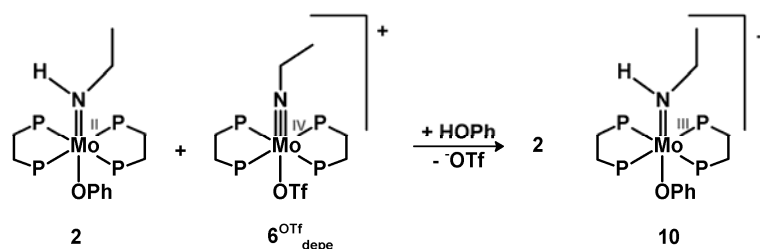


Abbildung 4-22. Cyclovoltammogramme von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{THF}$) in Anwesenheit von Phenol; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{-1} (links), 1000 mV s^{-1} (rechts). Durchgezogene Linie: 1. Durchlauf, gepunktete Linie: 2. Durchlauf.



Schema 4-11. Reduktion von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol.



Schema 4-12. Komproportionierung des protonierten Mo(II)-Komplexes (**2**) mit dem Mo(IV)-Komplex $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ zur protonierten Mo(III)-Spezies (**10**).

Reduktion von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol

Wird $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol reduziert (siehe Abbildung 4-23), ist keinerlei Reversibilität mehr festzustellen; auch bei Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit (siehe Abbildung 4-24) bleibt die Reduktion irreversibel. Es entsteht ein Reoxidationspeak bei -0.84 V (**E**); dieser ist sehr breit und flach.

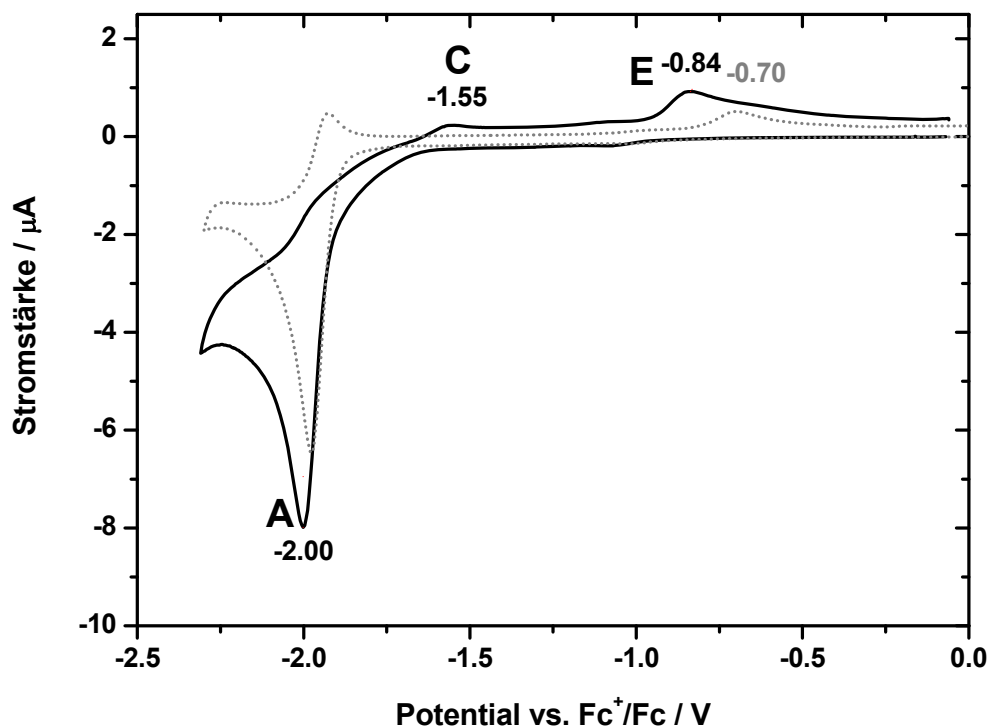


Abbildung 4-23. Cyclovoltammogramme von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ mit (durchgezogene Linie) und ohne Phenol (gepunktete Linie); Elektrolyt: $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$; Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs^{-1} .

Bei schnellen Vorschubgeschwindigkeiten (1000 mVs^{-1}) ist ein zweiter Reoxidationspeak bei etwa -0.63 V zu sehen. Unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit ist außerdem ist noch ein dritter reversibler Reoxidationspeak bei -1.55 V

zu sehen. Die Reversibilität lässt sich in Abbildung 4-24 erkennen, in der die Cyclovoltammogramme in zwei Zyklen dargestellt sind. Bei vorangehender 15-sekündiger Reduktion bei -2.3 V und anschließendem Zyklenstart bei diesem Potential erscheint ebenfalls ein zweiter Reoxidationspeak (siehe Abbildung 4-25 links). Das Potential beträgt etwa -0.68 V. In dieser Abbildung rechts ist auch der Vergleich der CVs von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol gezeigt. Die Peakhöhen in THF sind aufgrund der langsameren Diffusion geringer. Die Reoxidationspeaks scheinen bei beiden Komplexen dieselben zu sein.

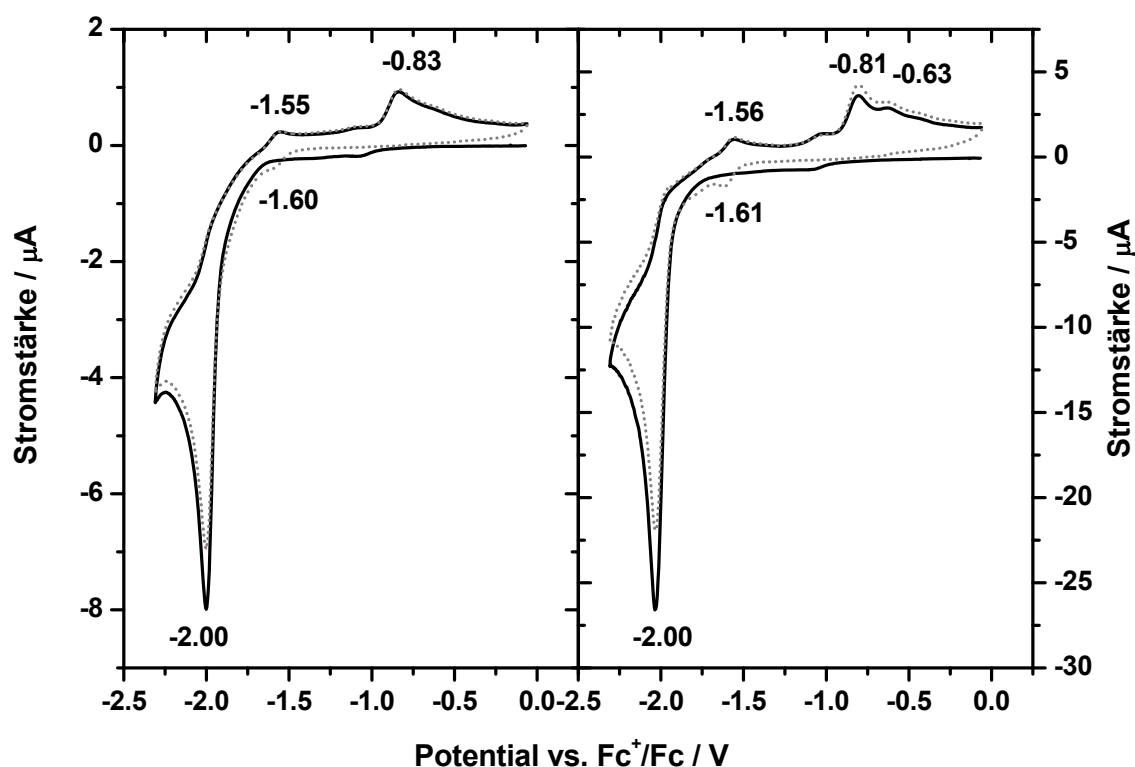


Abbildung 4-24. Cyclovoltammogramme von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ (NBu₄PF₆/Acetonitril) in Anwesenheit von Phenol bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten: 100 mVs⁻¹(links), 1000 mVs⁻¹(rechts).

Das Reaktionsschema zur Cyclovoltammetrie von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol ist in Schema 4-13 abgebildet. Wie im Reaktionschema in Abwesenheit von Phenol (Schema 4-10) stellt auch im Cyclovoltammogramm in Anwesenheit von Phenol der Reduktionspeak (A) eine Ein-Elektron-Reduktion dar und der Mo(III)-Komplex wird erhalten. Dieser wird jedoch sofort protoniert, so dass die Reaktion keinerlei Reversibilität zeigt. Die entstehende Spezies wird bei geringfügig niedrigeren Potentialen reoxidiert (E) als die einfach geladene unprotonierte (7). Dies lässt darauf schließen, dass der protonierte Komplex ebenfalls

einfach geladen ist. Der protonierten Mo(III)-Spezies (11) fehlt die bindende Wechselwirkung des besetzten d_{xz} -Orbitals mit dem Acetonitrilliganden (siehe Kapitel 4.3, Abbildung 4-47), deshalb kann der Acetonitrilligand schnell gegen ein Phenolat ausgetauscht werden und $[\text{Mo}(\text{OPh})(\text{NHET})(\text{depe})_2]^+$ (10) wird erhalten. Dieser kann nun zum Mo(II)-Komplex (3) weiter reduziert werden, wie es bei der Reduktion von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ der Fall ist (siehe Schema 4-11). Da jedoch nach der ersten Reduktion erst noch Protonierung und *trans*-Ligandenaustausch folgen, bevor es zur weiteren Reduktion kommt, ist der Reoxidationspeak (C) bei -1.55 V klein. Ein zweiter möglicher Reaktionsweg nach der Ein-Elektron-Reduktion ist die Protonierung ohne Ligandenaustausch, die direkt zur Übertragung des zweiten Protons führt. Dabei wird ebenfalls ein einfach geladener Komplex $[\text{Mo}(\text{AN})(\text{NHET})(\text{depe})_2]^+$, 4) erhalten. Dieser wird vermutlich bei -0.68 V (E) reoxidiert. Bei der Reoxidation wird das Proton wieder abgespalten, der Phenolatoligand tauscht gegen Acetonitril aus und der Ausgangskomplex wird erhalten.

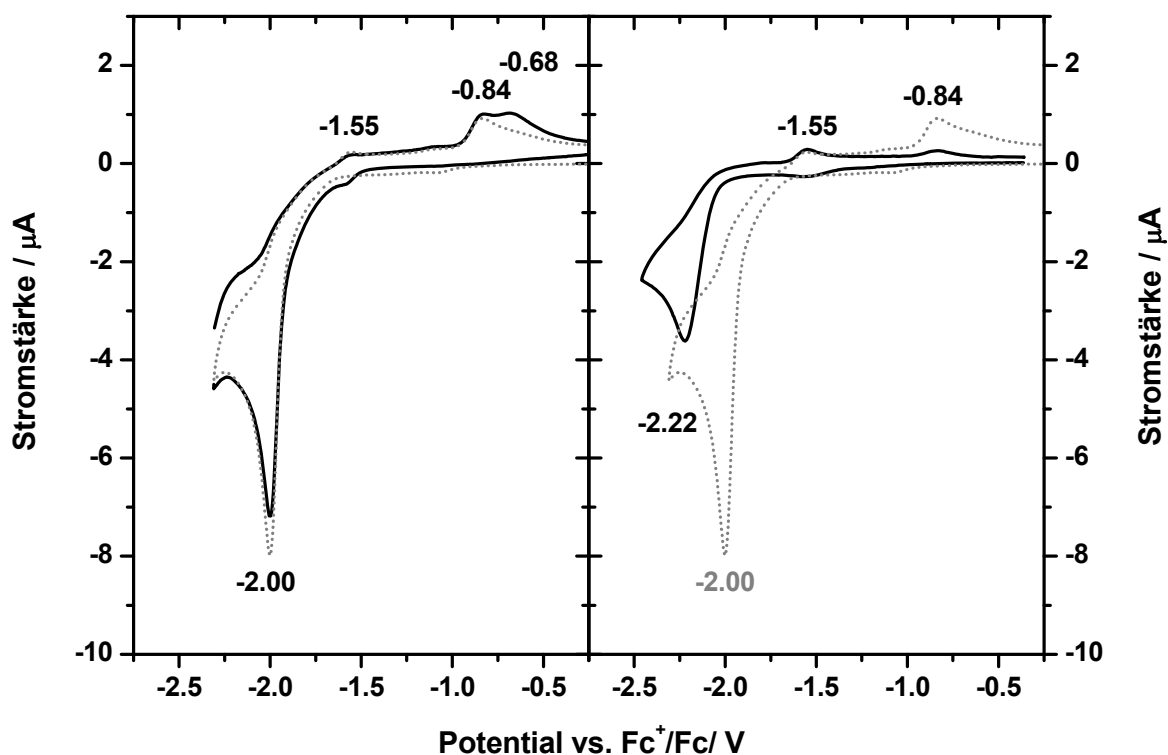
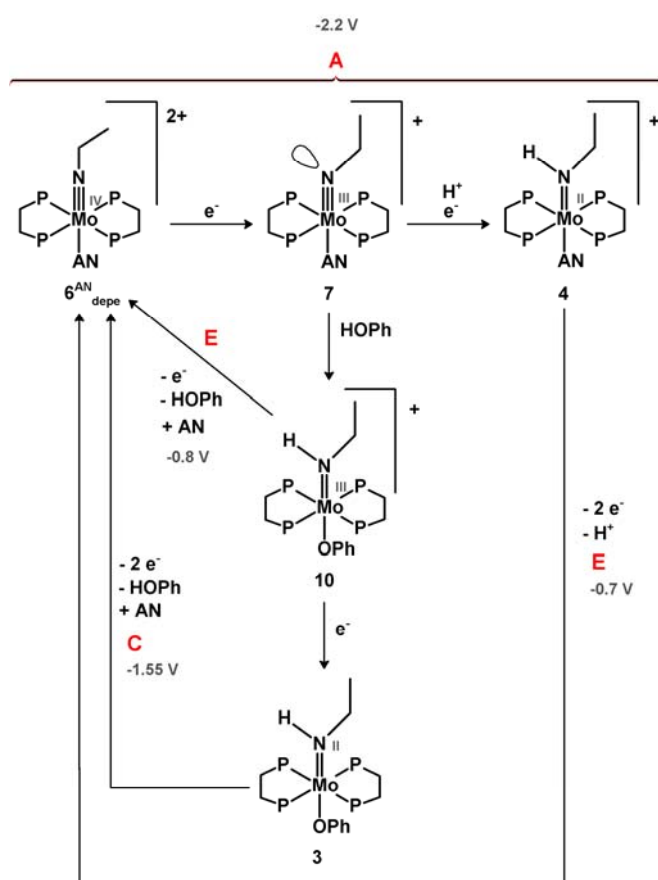


Abbildung 4-25. Links: Cyclovoltammogramm von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$) in Anwesenheit von Phenol (gepunktete Linie); durchgezogene Linie: Startpotential: -2.4 V mit 15 sekundiger Equilibrierung. Rechts: Cyclovoltammogramme von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$) (gepunktete Linie) und $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ ($\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{THF}$) in Anwesenheit von Phenol (durchgezogene Linie). Vorschubgeschwindigkeit: 100 mVs^{-1} .

Der Anstieg des Reoxidationspeaks bei -0.68 V bei 15 sekundiger Reduktion (siehe Abbildung 4-25 rechts) könnte durch die langsame Diffusion und Koordination von Phenol und die daraus resultierende Bevorzugung des Alternativweges, der keiner strukturellen Änderungen bedarf (siehe Kapitel 4.3, Abbildung 4-38) begründet sein. Weiterhin ist die Reduktion einer zweifach geladenen Spezies (11) gegenüber der Reduktion eines einfach geladenen Intermediats (10) begünstigt. Dies hätte zur Folge, dass nach Reduktion die Spezies 7 direkt protoniert und erneut reduziert wird und in erster Linie der Komplex 4 entsteht.



Schema 4-13. Reduktion von **6^{AN}_{depe}** in Anwesenheit von Phenol.

Verschiedene Reduktions- und Protonierungsintermediate von 6^{OTf}_{depe} und 6^{AN}_{depe}

Für ein besseres Verständnis sind in Abbildung 4-26 alle Intermediate aufgezeigt, die bei den durchgeführten Reduktionen theoretisch entstehen können. In der ersten Zeile sind die möglichen Mo(II)-Verbindungen dargestellt, in der zweiten Zeile die Mo(III)-Komplexe. Von links nach rechts werden erst die unprotonierten, dann die protonierten Spezies aufgelistet. In Abbildung 4-27 sind die von Alias *et al.* zugeordneten Verbindungen gezeigt.

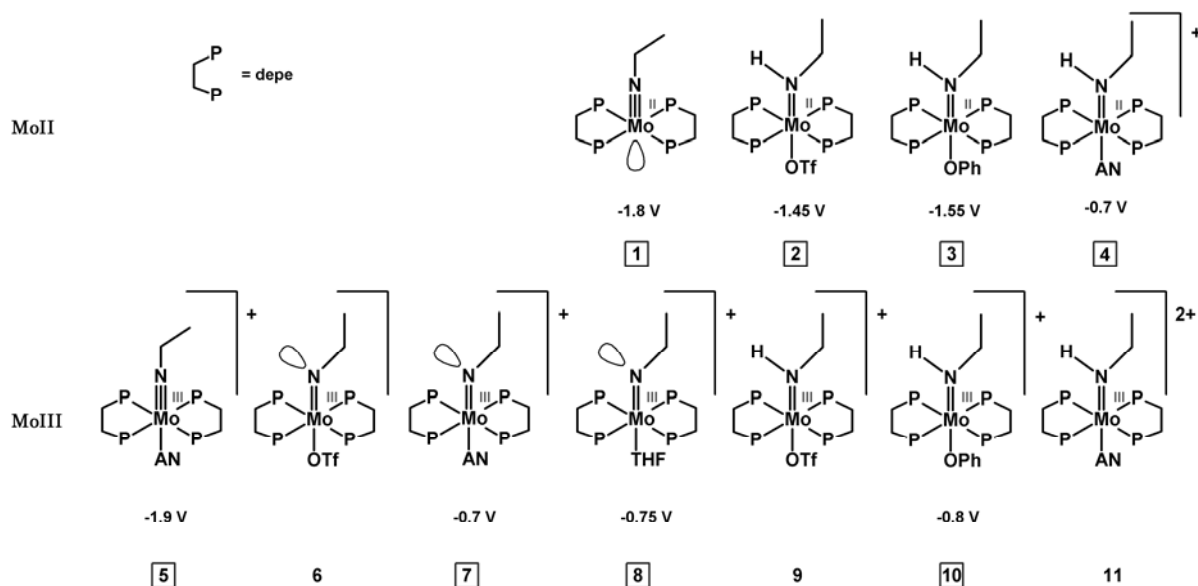


Abbildung 4-26. Alle denkbaren Intermediate, die bei der Reduktion von 6^{AN}_{depe} und 6^{OTf}_{depe} in An- und Abwesenheit von Phenol entstehen können mit zugeordneten Oxidationspotentialen (vs. Fc^+/Fc) aus CV-Messungen.

Die Spezies, die bei dem niedrigsten Potential oxidiert wird, ist die um ein Elektron reduzierte Spezies (5). Diese Spezies ist sechsfach koordiniert und weist dieselbe Geometrie auf wie der Mo(IV)-Komplex. Diese Spezies hat jedoch eine begrenzte Lebensdauer. Entscheidend für das Oxidationspotential ist zum einen die Stabilisierung der Elektronendichte –somit werden die dppe-Komplexe in der Regel bei höheren Potentialen oxidiert als die analogen depe-Komplexe, da die Phenylphosphinliganden die hohe Elektronendichte besser im Molekül verteilen als die elektronendonierenden Alkylphosphine. Zum anderen spielt die Gesamtladung des Komplexes eine bedeutende Rolle, so dass der ungeladene dppe-Komplex **P5** leichter zuoxidieren ist (-2.1 V), als der einfach positiv geladene depe-Komplex **5** (-1.9 V). In diesem Komplex kann es nun zur Abwinkelung des

Alkylimidoliganden kommen und damit erhöht sich das Oxidationspotential deutlich. Die Potentiale für die einfach geladenen Mo(III)-Komplexe mit gewinkeltem Alkylimidoliganden (**7**, **8**) liegen zwischen -0.7 und -0.8 V, ebenso die protonierten Spezies dieser Art (**9**, **10**). So sollte auch der Oxidationspeak des einfach geladene protonierte Mo(II)-Komplex (**4**) in diesem Bereich zu finden sein. Die entsprechende Mo(III)-Imido-dppe-Verbindung (**P6**) wird laut Alias *et al.* bei noch höheren Potentialen (-0.3 V) oxidiert. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich neben den ladungsstabilisierenden dppe-Liganden noch das Fehlen des elektronenschiebenden Alkylrest am Imidoliganden. Wiederum bei sehr niedrigen Potentialen (-1.8 bis -1.45 V) werden die ungeladenen Mo(II)-Spezies (**1**, **2**, **3**, **P1**, **P2**, **P3** und **P4**) oxidiert.

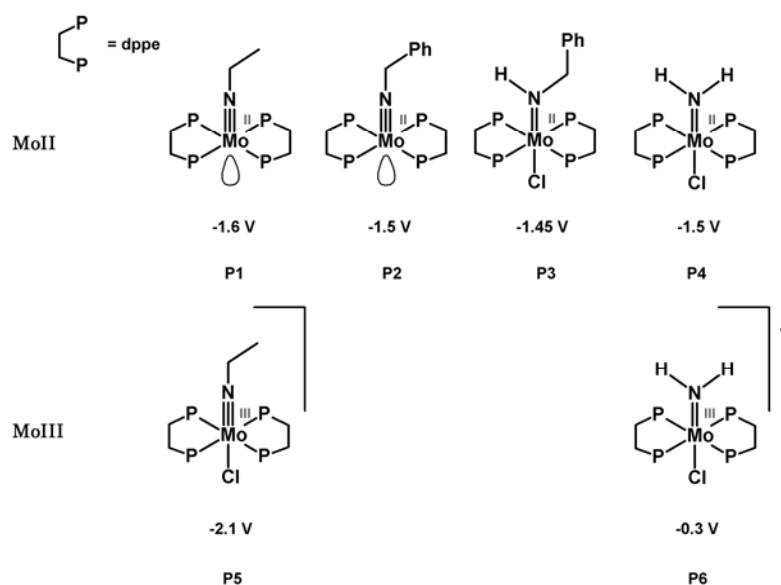


Abbildung 4-27. Reduktionsprodukte der von Alias *et al.* untersuchten dppe-Komplexe und ihre Oxidationspotentiale vs Fc^+/Fc .

4.2.6 UV/Vis-Spektroelektrochemie von



Zur weiteren Untersuchung der bei der Reduktion von Alkylimidokomplexen entstehenden Produkte wurden UV/Vis-Spektroelektrochemie-Experimente von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ durchgeführt. Wie schon bei den coulometrischen Untersuchungen (Kapitel 4.2.5) konnten auch hier die Messungen an $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ auf Grund der schlechten Leitfähigkeit des THF keine Ergebnisse liefern. Mit unterschiedlichen Leitsalzen konnte z. T. keine Reaktion mittels UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden, z. T. wurde eine Zersetzung der Lösung bei den sehr tiefen Potentialen mit Gasentwicklung beobachtet. Dabei handelte es sich vermutlich um H_2 aus dem Lösungsmittel.

Aufbau einer UV/Vis-Ottle-Zelle

In Abbildung 4-28 ist der schematische Aufbau einer UV/Vis-OTTLE-Zelle dargestellt. Sie besteht aus einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 0.1 cm und einem Reservoir darüber, welches mit mindestens 5 mL gefüllt werden muss, um ein Eintauchen der Elektroden zu ermöglichen.

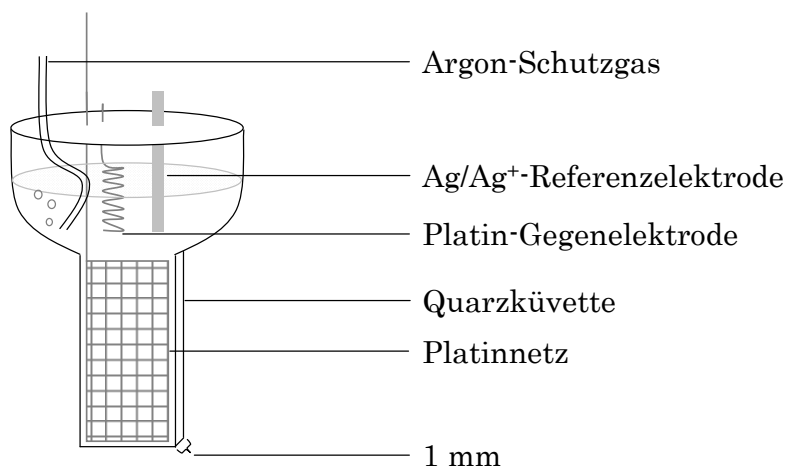


Abbildung 4-28. Schematischer Aufbau einer OTTLE-Zelle. Reaktionsvolumen: ~0.2mL, Gesamtvolumen der Lösung: 5 mL.

Die Zelle wird mit einem Teflondeckel mit Bohrungen geschlossen, in welche ein Schlauch zum Einleiten von Schutzgas sowie Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode positioniert werden. Die Arbeitselektrode besteht aus einem feinen Platinnetz, welches in der Küvette platziert wird. Als Gegenelektrode wird ebenfalls Platin, als Referenzelektrode eine Ag^+/Ag -Elektrode benutzt. Durch das Anlegen einer bestimmten Spannung kann nun das Volumen in der Küvette (etwa 0.2 mL) elektrochemisch umgesetzt werden. Die Küvette wird im Strahlengang eines UV/Vis-Spektrometers platziert und die Lösung während der Elektrolyse spektroskopisch untersucht.

UV/Vis-Spektroelektrochemie von $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{depe})_2](\text{OTf})_2$

In einer UV/Vis-Ottlezele (siehe Abbildung 4-28) wurde eine 15 mM Lösung von $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in 0.1 mol/L NBu_4PF_6 in Acetonitril bei etwa -2.2 V reduziert. Die Reduktion wurde innerhalb von 600 s durchgeführt. Während dieser Zeit wurden 40 UV/Vis-Spektren aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4-29 oben dargestellt. Die erste Kurve (fett gezeichnet) gibt das Spektrum des $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ -Komplexes wieder. Deutlich ist das Anwachsen von Banden im Bereich zwischen 300 und 400 nm während der Reduktion der Lösung zu sehen. Der Einschub im oberen Graphen zeigt den Stromfluss während der Reduktionszeit.

In Abbildung 4-29 unten ist die Auftragung der Spektren abzüglich des Startspektrums, also die Differenzspektren abgebildet. In der Vergrößerung wurde der Bereich zwischen 600 und 800 nm dargestellt, um die wenig intensiven Banden in diesem Bereich sichtbar zu machen. In den Differenzspektren ist eine Bande bei 295 nm zu sehen, die jedoch bei dieser Konzentration schon im Sättigungsbereich der Absorption (<300 nm) liegt. Vermutlich liegt ihr Absorptionsmaximum bei noch deutlich kleineren Wellenzahlen. Weiterhin bilden sich zwei weitere Banden bei 360 und 390 nm, die zu erst etwa gleich schnell ansteigen. Die Bande bei 360 nm erreicht jedoch eine höhere Extinktion. Die Ligandenfeldbande bei 541 nm bleibt unverändert. Bei sehr starker Vergrößerung (Abbildung 4-29 Einschub) lässt sich eine Bande geringer

Intensität bei 667 nm erkennen, die ihr Maximum nach etwa 450 s erreicht hat, sowie zwei Banden bei 590 und etwa 540 nm.

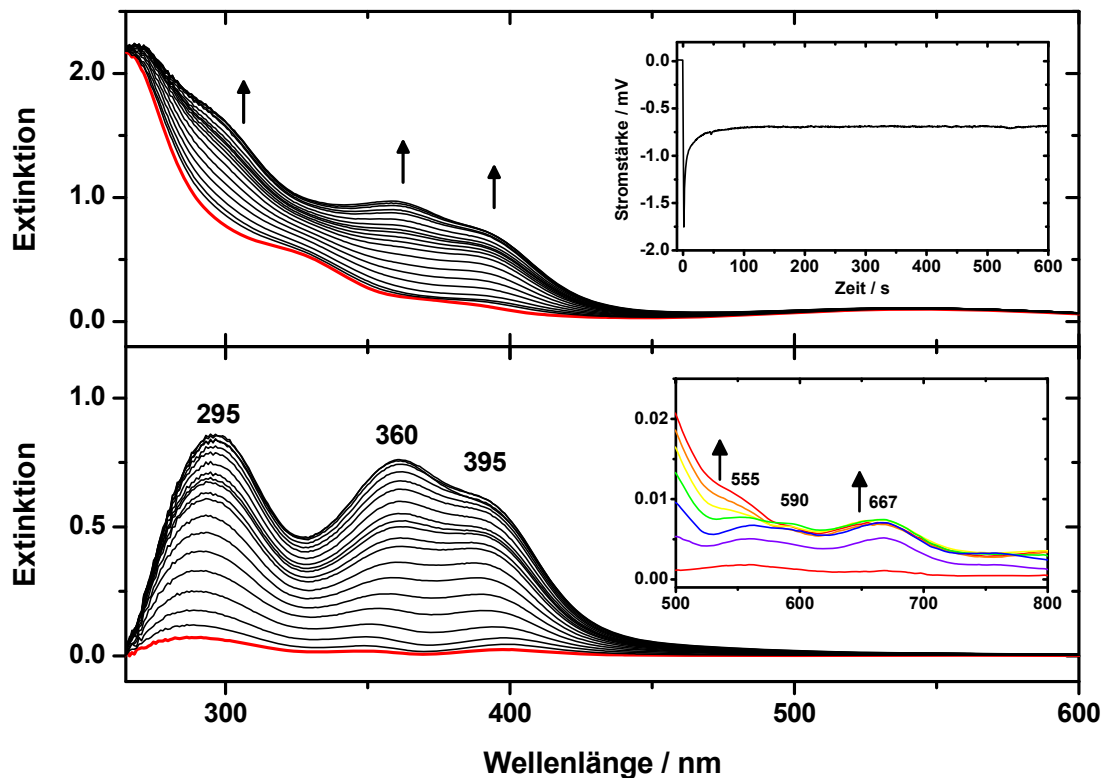


Abbildung 4-29. Oben: UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ bei -2.2 V . Über einen Zeitraum von 600 s wurden 40 Spektren aufgenommen, davon ist jedes zweite abgebildet. Fette Linie: erstes Spektrum. Einschub: Stromfluss während der Reduktionszeit. Unten: UV/Vis-Differenzspektren während der Reduktion von 6AN_{depe} . Einschub: Vergrößerung des Bereichs zwischen 500 und 800 nm.

Eine Anpassung des ersten (Abbildung 4-30 unten) und letzten Spektrums (Abbildung 4-30 oben) mit Gaußfunktionen ergeben zwei Banden bei 357/349 und 393/397 nm. Zur Korrektur der Flanke der Bande bei 393 nm wurde eine zusätzliche breite Funktion mit Maximum bei etwa 445 nm eingefügt. Diese ist nötig, um das Spektrum zu beschreiben, da anstelle von log-normal-Funktion Gauß-Funktionen verwendet wurden, die den Bandenverlauf nicht exakt beschreiben können. Weiterhin ist die Bandenflanke, wie die Vergrößerung in Abbildung 4-29 zeigt, durch zusätzliche Banden geringer Intensität verbreitert.

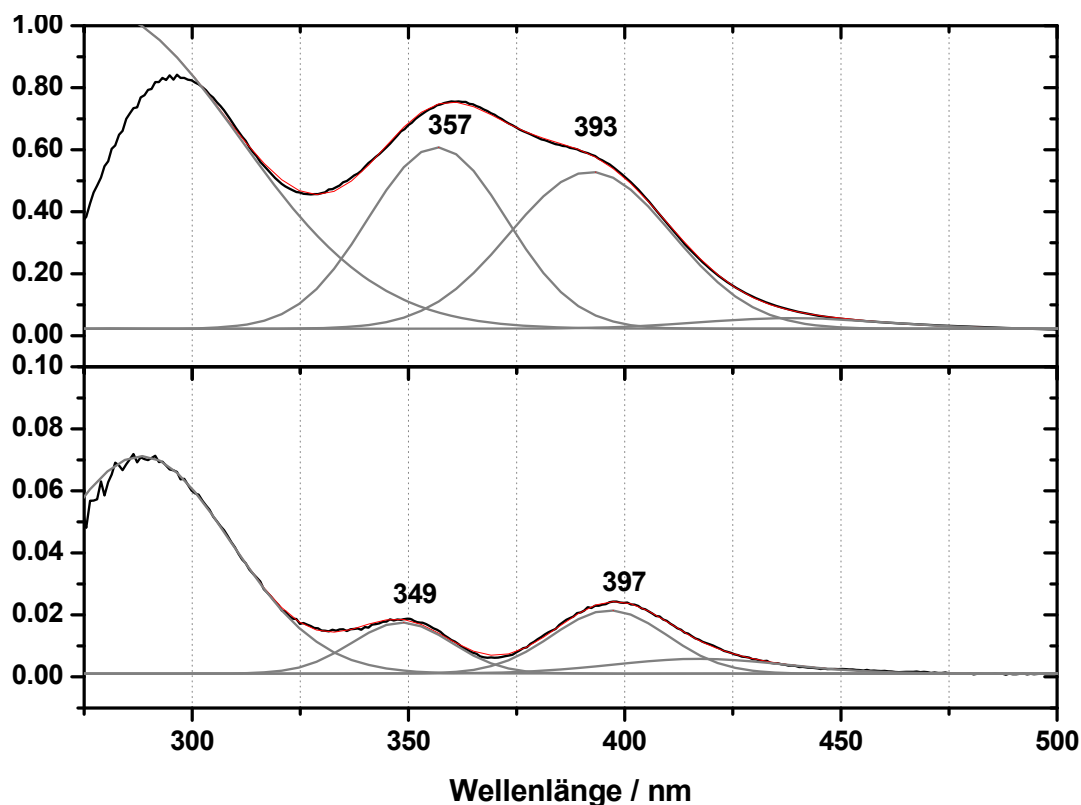


Abbildung 4-30. UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ bei -2.2 V ; Spektrum nach 15 s (unten), Spektrum nach 600 s (oben).

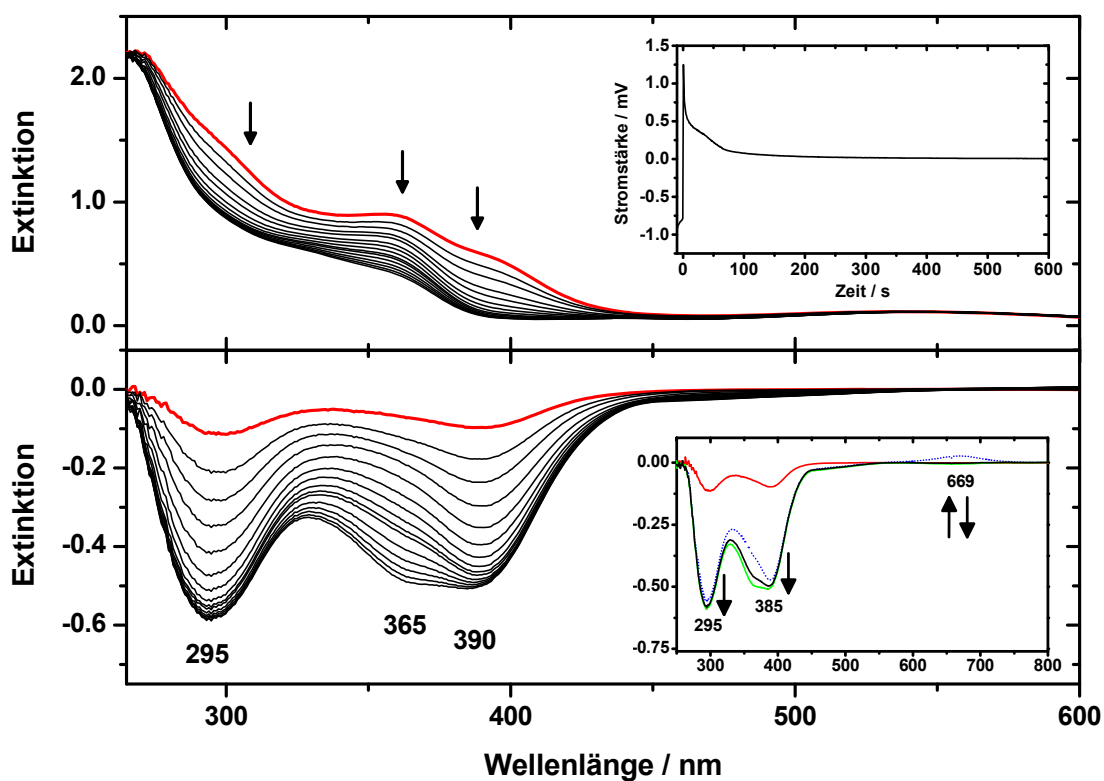


Abbildung 4-31. Oben: UV/Vis-Spektren während der Reoxidation der reduzierten 6AN_{depe} -Spezies in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ bei 0 V . Über einen Zeitraum von 600 s wurden 40 Spektren aufgenommen. In den ersten 255 s ist jedes $2.$ Spektrum gezeigt, anschließend jedes vierte. Rote Linie: $1.$ Spektrum. Einschub: Stromfluss während der Oxidationszeit. Unten: Differenzspektren während der Oxidation. Einschub: Differenz-Spektren nach 15 (fette durchgezogene Linie), 255 (gepunktete Linie), 435 (dünne durchgezogene Linie) und 585 s (gestrichelte Linie).

Die Auftragung der Spektren abzüglich des Startspektrums in Abbildung 4-31 (unten) zeigt deutlich, dass zuerst die Banden bei 295 und 385 nm kleiner werden. Dies geschieht hauptsächlich in den ersten 250 s der Oxidation (Abbildung 4-31, Einschub, gepunktete Linie). Gleichzeitig wächst eine Bande bei 670 nm an. In den verbleibenden 350 s nimmt die Bande bei 360 nm ab und die entstandene bei 669 nm verschwindet wieder. Letztere ist bereits nach 450 s erschienen und wieder vollständig verschwunden.

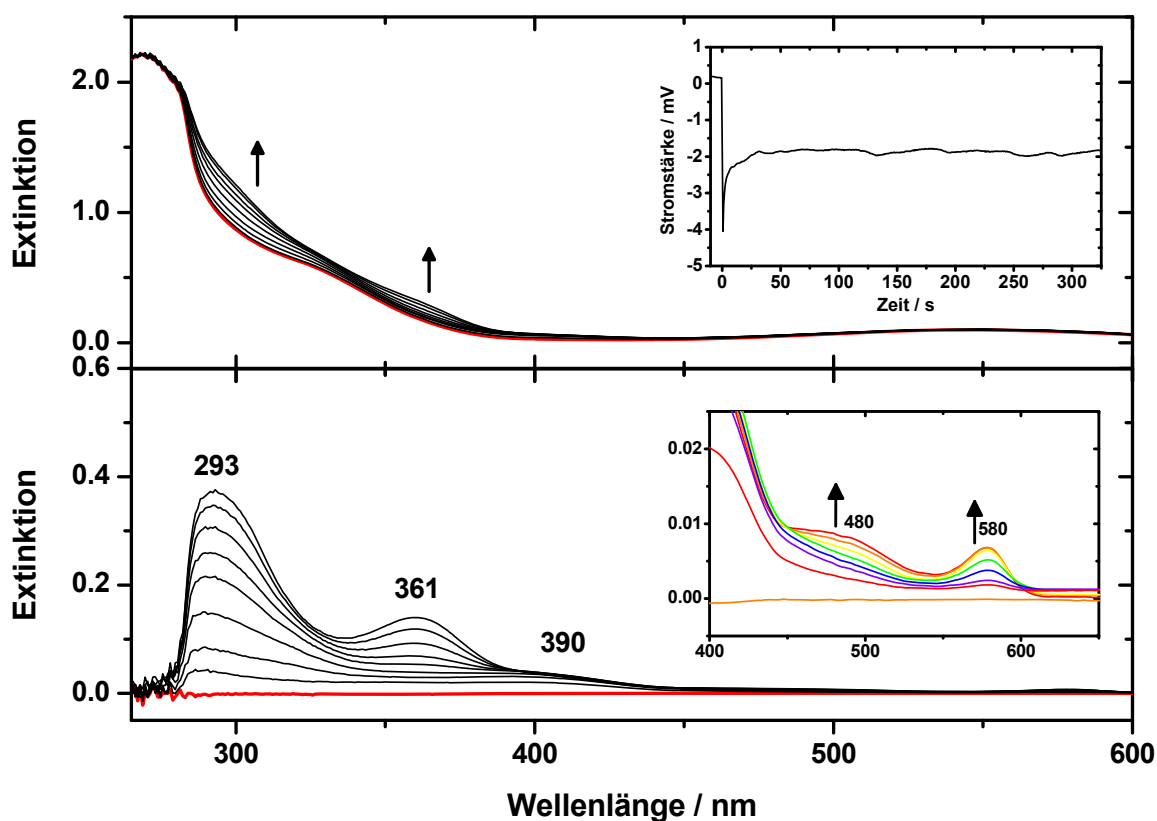


Abbildung 4-32. Oben: UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ bei einem Potential von -2.2 V in Anwesenheit von 1 Äquivalent Phenol. Über einen Zeitraum von 345 s wurden 24 Spektren aufgenommen. In den ersten 165 s ist jedes 2. Spektrum gezeigt, anschließend jedes vierte. Einschub: Stromfluss während der Reduktionszeit. Unten: UV/Vis-Differenzspektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in Anwesenheit von 1 Äquivalent Phenol. In den ersten 165 s ist jedes 2. Spektrum gezeigt, anschließend jedes vierte. Einschub: Vergrößerung des Bereichs zwischen 400 und 650 nm.

In Anwesenheit von Phenol sind die Änderungen während der Beobachtungszeit von 345 s geringer. Die Spektren sind in Abbildung 4-32 oben gezeigt; die Differenzspektren sind in derselben Abbildung unten abgebildet. Es entstehen ebenfalls die Banden bei Wellenlängen kleiner als 290 nm, bei 360 nm und bei ca 390 nm. Letztere gewinnt jedoch deutlich weniger an Intensität als die Band bei

360 nm. Weiterhin entsteht eine schmale Bande bei ca 580 nm und im Bereich um 480 nm entsteht eine breite Erhebung, wie Einschub in Abbildung 4-32 zu sehen ist. Beim anschließenden Anlegen einer Spannung von 0 V für 600 s verschwinden die Banden bei 290, 360, 490 und 580 nm wieder (Abbildung 4-33). Auch bei 665 nm entsteht eine negative Bande, deren Entstehung bei der Reduktion jedoch nicht beobachtet wurde.

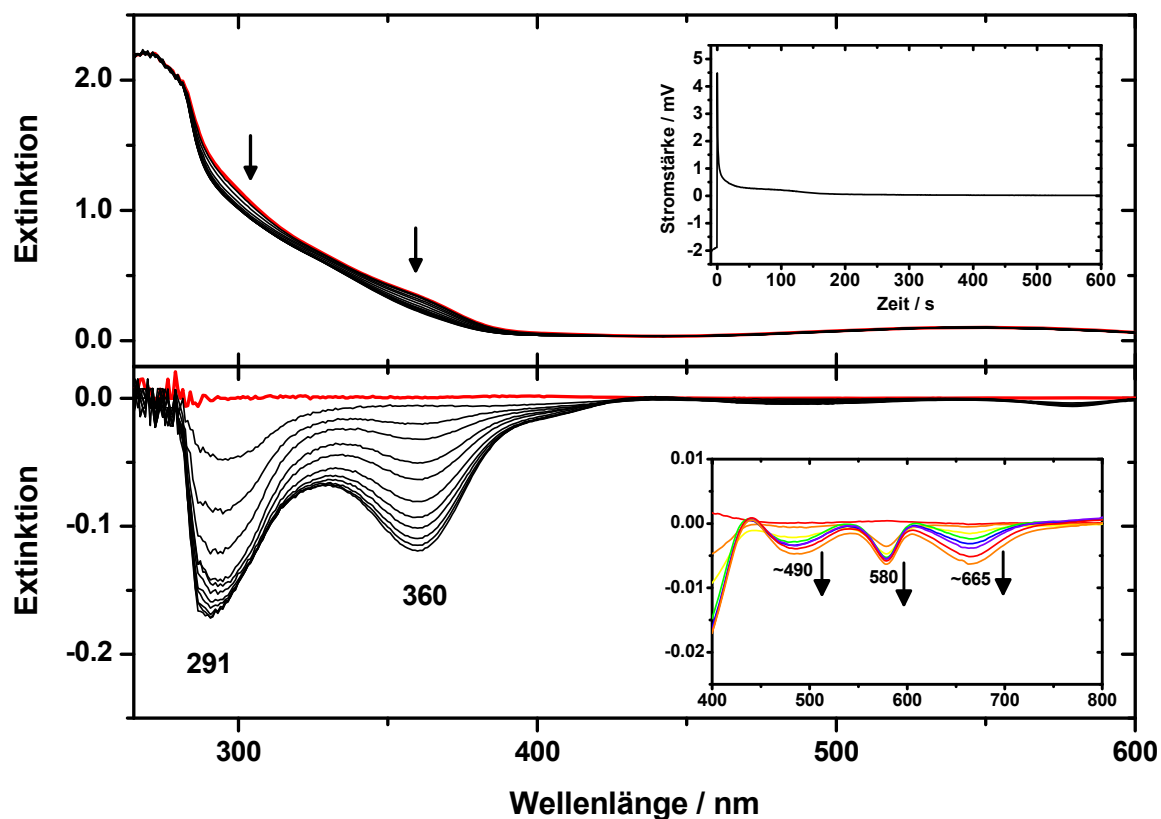


Abbildung 4-33. Oben: UV/Vis-Spektren während der Reoxidation der reduzierten 6^{AN}_{depe} -Spezies in NBu_4PF_6 /Acetonitril bei einem Potential von 0 V in Anwesenheit von 1 Äquivalent Phenol. Über einen Zeitraum von 600 s wurden 40 Spektren aufgenommen. In den ersten 165 s ist jedes 2. Spektrum gezeigt, anschließend jedes vierte. Einschub: Stromfluss während der Oxidationszeit. Unten: UV/Vis-Differenzspektren während der Reoxidation der reduzierten 6^{AN}_{depe} -Spezies in Anwesenheit von 1 Äquivalent Phenol. In den ersten 165 s ist jedes 2. Spektrum gezeigt, anschließend jedes vierte. Einschub: Vergrößerung des Bereichs zwischen 400 und 800 nm.

In allen hier präsentierten spektroelektrochemischen UV/Vis-Spektren sind keine Veränderungen der optischen Banden des Ausgangskomplexes festzustellen. Dies deutet daraufhin, dass in der Küvette eine neue Spezies mit intensiven Charge-Transferbanden entsteht, die Konzentration des Ausgangskomplexes sich im Strahlengang jedoch nicht signifikant ändert. Grund hierfür ist zum einen die hohe Konzentration des Ausgangskomplexes, welche nötig ist, um wenig

intensive Banden der $d \rightarrow d$ -Übergänge sichtbar zu machen. Zum anderen werden vermutlich am dickeren Platindraht mehr Elektronen übertragen, als an dem feinen Platinnetz. Dies hat zur Folge, dass die intensiven Banden der neuen Spezies, die langsam abwärts der Küvette diffundiert im UV/Vis-Spektrum sichtbar werden, während die Banden des Edukts aufgrund der hohen Konzentration vorhanden bleiben. Die Leitfähigkeit des Drahtes und des Platinnetzes wurden überprüft, waren jedoch identisch. Eine Reduktion der Banden des Ausgangskomplexes könnten sichtbar gemacht werden, in dem bauliche Veränderungen an der OTTLE-Zelle und Veränderungen an den Reaktionsbedingungen durchgeführt würden, wie Abisolierung des Drahtes mit längeren Reduktionszeiten und niedrigeren Konzentrationen. Wird jedoch die Konzentration zu gering gewählt, so ist die Beobachtung der $d \rightarrow d$ -Banden nicht möglich.

4.2.7 ESR-Spektroelektrochemie von



Es wurde eine quantitative elektrolytische Umsetzung einer 1 mM $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ -Lösung in 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ bei -2.2 V durchgeführt. Hierfür wurde ein Spektrum der Anfangslösung aufgenommen und nach 30, 90 und 690 s eine Probe entnommen. Diese wurden möglichst schnell in ein mit Argon gespültes ESR-Röhrchen transferiert und sofort in einem Bad von flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Spektren der Proben, gemessen bei 4 K sind Abbildung 4-34 aufgetragen. Nur das Spektrum nach 90-sekündiger Reduktion zeigt ein deutliches Singulett mit einem g-Wert von 1.97. Die Hyperfeinkopplung ist im Spektrum der heliumgekühlten Probe nicht aufgelöst.

Diese Ergebnisse wurden durch ESR-spektroelektrochemische Messungen bei Raumtemperatur überprüft. Der Aufbau der Messzelle ist in Abbildung 4-35 rechts dargestellt. Der Platinstab, der als Arbeitselektrode diente, wurde so in einem Teflonschlauch platziert, dass nur am unteren Ende ca. 1 mm des Stabs unbedeckt blieb. Der Schlauch wurde mit einem Platindraht umwickelt, der als Gegenelektrode in der oberen Hälfte des Röhrchens fungierte. Dieser Elektro-

denaufbau wurde in einem ESR-Röhrchen untergebracht, die Komplex-Elektrolyt-Lösung wurde möglichst trocken und frei von Sauerstoff in das Röhrchen gefüllt und mit Parafilm abgedichtet. Der untere Teil des ESR-Röhrchens wurde in der Cavität des ESR-Geräts platziert, um Spezies zu beobachten, die an der Arbeitselektrode entstand.

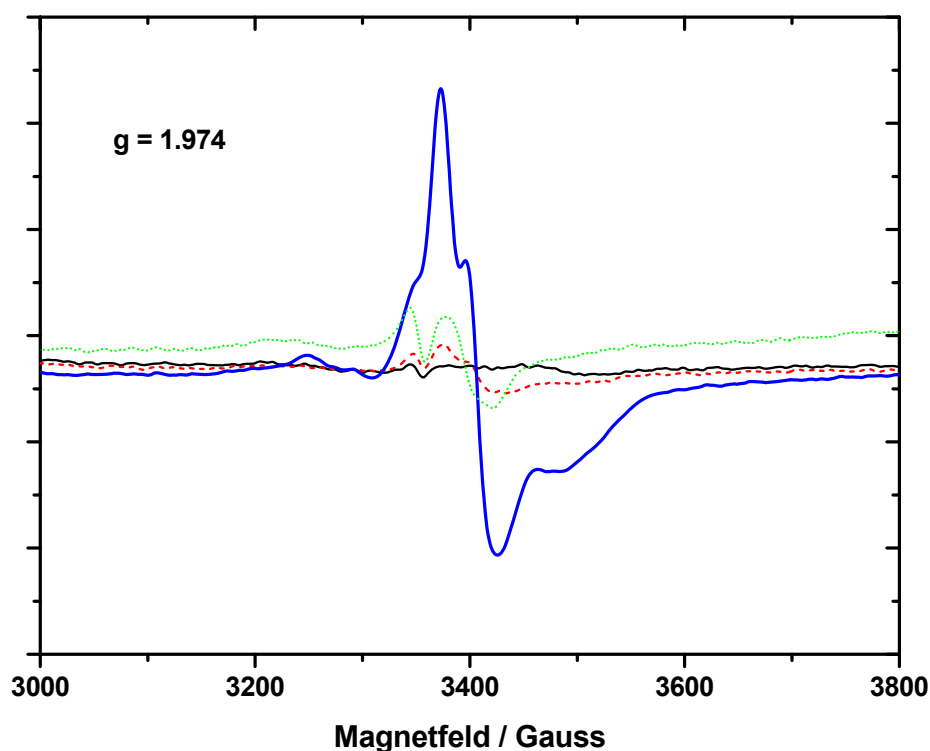


Abbildung 4-34. ESR-Spektren der Bulkelektrolyse von 6AN_{depe} bei 4 K. Schwarze durchgezogene Linie: Ausgangslösung, rote gestrichelte Linie: nach 30 s Elektrolyse, blaue durchgezogene Linie: nach 90 s Elektrolyse, grüne gepunktete Linie: nach 690 s Elektrolyse. 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$. $E = -2.2\text{V}$.

In dieser Messzelle wurde eine Lösung von 6AN_{depe} in $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$ reduziert, während ESR-Spektren aufgenommen wurden. Es wurde eine Farbveränderung von violett zu rot in der Nähe der Arbeitselektrode beobachtet (siehe Abbildung 4-35 links und Mitte). Die erzeugte paramagnetische Verbindung war unter den in der Messzelle herrschenden Bedingungen stabil. Das Raumtemperatur-ESR-Spektrum in Abbildung 4-36 zeigt das Quintett einer paramagnetischen Substanz, welche während der elektrolytischen Umsetzung gebildet wird. Der g -Wert wurde auf 2.01 bestimmt. Dies deutet auf eine Spezies mit einem ungepaarten Elektron hin ($S = 1/2$). Die Hyperfeinaufspaltung wird durch die Kopplung mit vier äquivalenten Phosphorkernen hervorgerufen. Weiterhin wird eine Kopplung mit den Stickstoffkernen erwartet, diese ist jedoch

nicht vollständig aufgelöst. Weiterhin werden an den Rändern des Quintetts Molybdänsatelliten beobachtet. Aufgrund der kurzen Relaxationszeit bei Raumtemperatur konnte auch bei sehr hoher Konzentration keine verbesserte Auflösung erreicht werden. Nach Messung des Raumtemperaturspektrums wurde die Lösung im ESR-Röhrchen in einem Bad aus flüssigem Stickstoff eingefroren und ein ESR-Spektrum bei 110 K aufgenommen. Dieses ist in Abbildung 4-37 zu sehen. Durch die niedrige Temperatur konnte eine höhere Intensität erreicht werden, die Auflösung der Hyperfeinstruktur ist jedoch geringer. Der g-Wert bei 110 K beträgt 1.978 und liegt somit nahe an dem des durch die vollständige Elektrolyse ermittelten g-Werts bei 10 K.

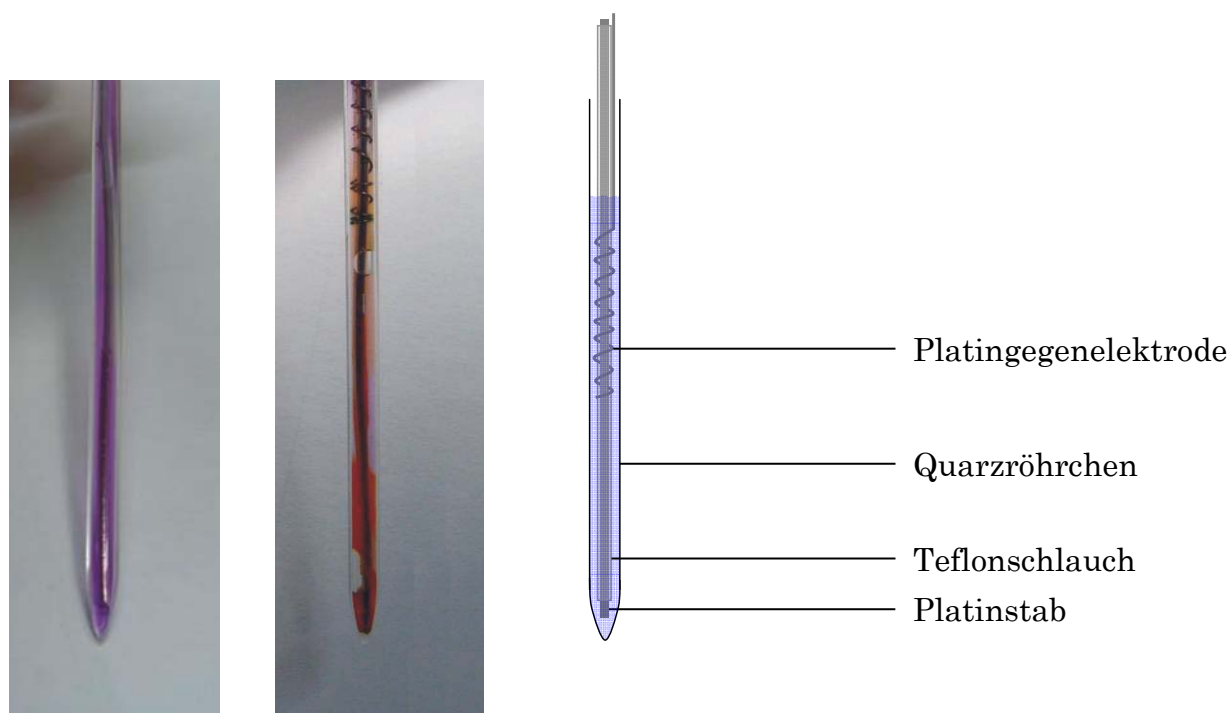


Abbildung 4-35. 6AN_{depe} -Lösung in ESR-Spektroelektrode. Links: vor der Elektrolyse, Mitte: nach der Elektrolyse (die Gasblasen sind durch unpräzises Befüllen bedingt und sind nicht während der Reduktion entstanden), rechts: Schematischer Aufbau der Zelle.

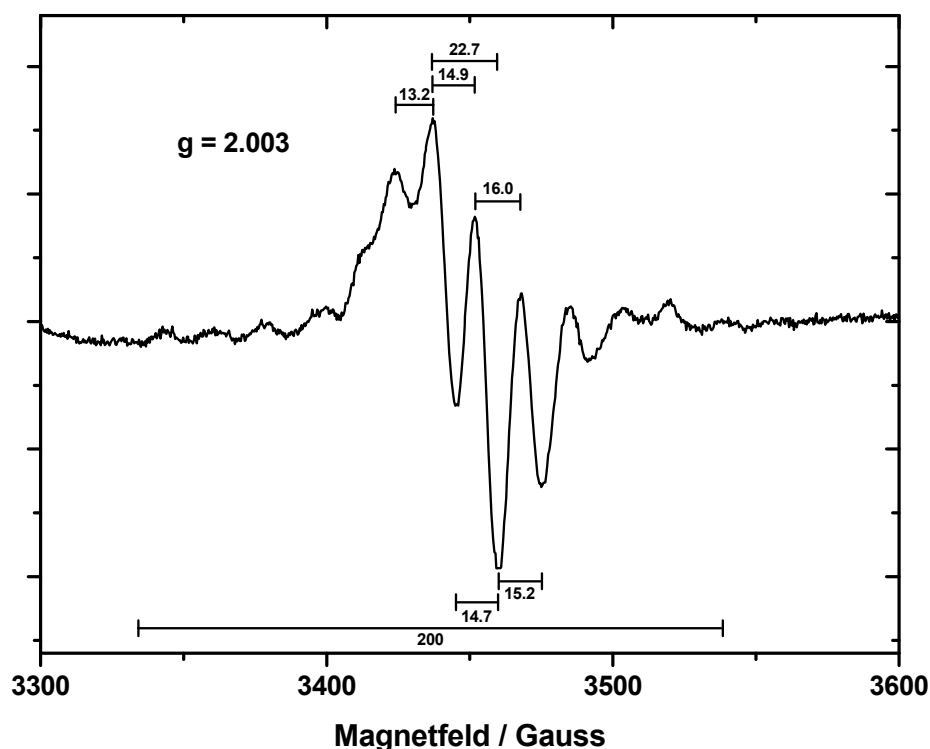


Abbildung 4-36. ESR-Spektrum des reduzierten 6AN_{depe} -Komplexes bei 295 K. Elektrolyse und ESR-Messung wurden in einer ESR-Spektroelektrochemiezelle durchgeführt. 0.1 M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{Acetonitril}$.

Das ESR-Signal weist große Ähnlichkeit mit dem des Mo(V)-Komplexes $[\text{MoCl}(\text{NMe})(\text{dppe})_2]^{2+}$ auf, welcher von Hughes *et al.* ebenfalls elektrochemisch erzeugt wurde.^[108] Dieser Komplex, der ebenfalls ein ungepaartes Elektron aufweist, hat einen g-Wert von 2.004. Es wird ebenfalls ein Quintett beobachtet, welches durch die Hyperfeinkopplung mit den vier quadratisch-planar angeordneten Phosphoratomten hervorgerufen wird. Bei diesem Mo(V)-Methylimido-komplex können ebenfalls die Hyperfeinkopplungen mit den ^{14}N - und den ^1H -Kernen aufgelöst werden. Die ^1H -Hyperfeinaufspaltung verschwindet bei ^2H -Substitution der Methylgruppenprotonen, da das magnetische Moment der ^2H -Kerne viel geringer ist als das der ^1H -Kerne.

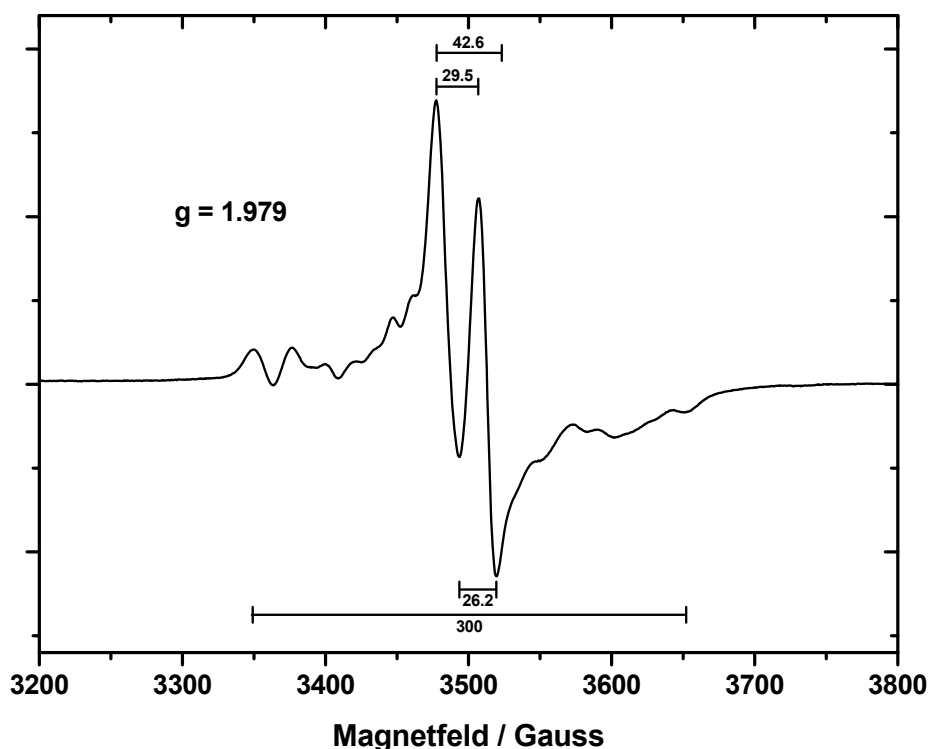


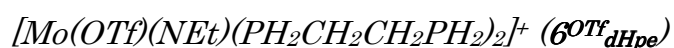
Abbildung 4-37. ESR-Spektrum des reduzierten 6^{AN}_{depe} -Komplexes. 110 K. Elektrolyse und ESR-Messung wurden in einer ESR-Spektroelektrochemiezelle durchgeführt. 0.1 M NBu_4PF_6 /Acetonitril.

4.3 DFT-Rechnungen

Zum Verständnis der Reduktion des $[Mo(NCCH_3)(NEt)(depe)_2]^{2+}$ -Komplexes (6^{AN}_{depe}) und der erhaltenen UV/Vis-Spektren, wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Zum Vergleich wurden hierfür Rechnungen an den Modellsystemen $[Mo(OTf)(NEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ (6^{OTf}_{dHpe}) und $[Mo(NCCH_3)(NEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^{2+}$ (6^{AN}_{dHpe}) durchgeführt, sowie für die einfach reduzierte Spezies $[Mo(NCCH_3)(NEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ ($6b^{AN}_{dHpe}$), $[Mo(NCCH_3)(NHet)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^{2+}$ ($6c^{AN}_{dHpe}$) und $[Mo(OPh)(NHet)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ ($6c^{OPh}_{dHpe}$) und die zweifach reduzierten Komplexe $[Mo(NCCH_3)(NHet)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ (8^{AN}_{dHpe}) und $[Mo(OPh)(NHet)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]$ (8^{OPh}_{dHpe}). Die Strukturen mit optimierten Geometrien sind in Abbildung 4-38 dargestellt. Das Vorhandensein eines Energieminimums für die optimierte Struktur wurde mittels Frequenzrechnungen überprüft. Es wurden keine imaginären Frequenzen ermittelt. Für die optimierten Strukturen wurden Populationsanalysen zur

Bestimmung der Orbitalzusammensetzungen durchgeführt und NPA-Ladungen (natural population analysis) bestimmt. Weiterhin wurden TDDFT-Rechnungen zur Simulation der UV-Spektren herangezogen unter Beachtung der Defizite, die diese Methode für diese Zwecke hat.^[109, 110] Obwohl TDDFT zum Teil signifikante Fehler für die exakte Wiedergabe von Chargetransferenergien aufweist und zur Darstellung der Spektren eine große Zahl an angeregten Zuständen errechnet werden, ist diese Methode ein gängiges Verfahren, da mit akzeptablen Rechenaufwand Erkenntnisse über die elektronische Struktur der berechneten Systeme gewonnen werden können. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt, werden die bekannten UV/Vis-Spektren der Mo(IV)-Komplexe **6^{OTf}_{depe}** und **6^{AN}_{depe}** zufriedenstellend wiedergegeben. Vor diesem Hintergrund soll in diesem Kapitel ein Vergleich der errechneten Spektren mit den durch die Spektroelektrochemie erhaltenen UV/Vis-Spektren durchgeführt werden.

In den genannten Modellsystemen ist eine starke Mischung der Orbitalwellenfunktionen zu finden. Dies hat zur Folge, dass die Übergangsenergien nicht mehr nur einem elektronischen Übergang zuzuordnen sind. Zur Vereinfachung wurden in der Regel nur die Übergänge angegeben, deren Wellenfunktionen mit dem größten Koeffizienten in die Gesamtwellenfunktion eingehen.



Die geometrischen Parameter der optimierten Struktur stimmen gut mit den Bindungswinkeln und –abständen aus der Kristallstruktur überein. Der Mo-N-C-Winkel der optimierten Struktur beträgt 179.7° (**6^{OTf}_{depe}**: 174.9°), der N-Mo-O-Winkel 175.6° (176.0°), der N-C-C-Winkel 112.5° (112.2°) und der Mo-N-Abstand 1.74 Å (1.71 Å). Ein Ausschnitt des errechneten Molekülorbital-Schemas für $[Mo(OTf)(NEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ ist in Abbildung 4-39 dargestellt. Die wichtigsten Orbitale sind ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt.

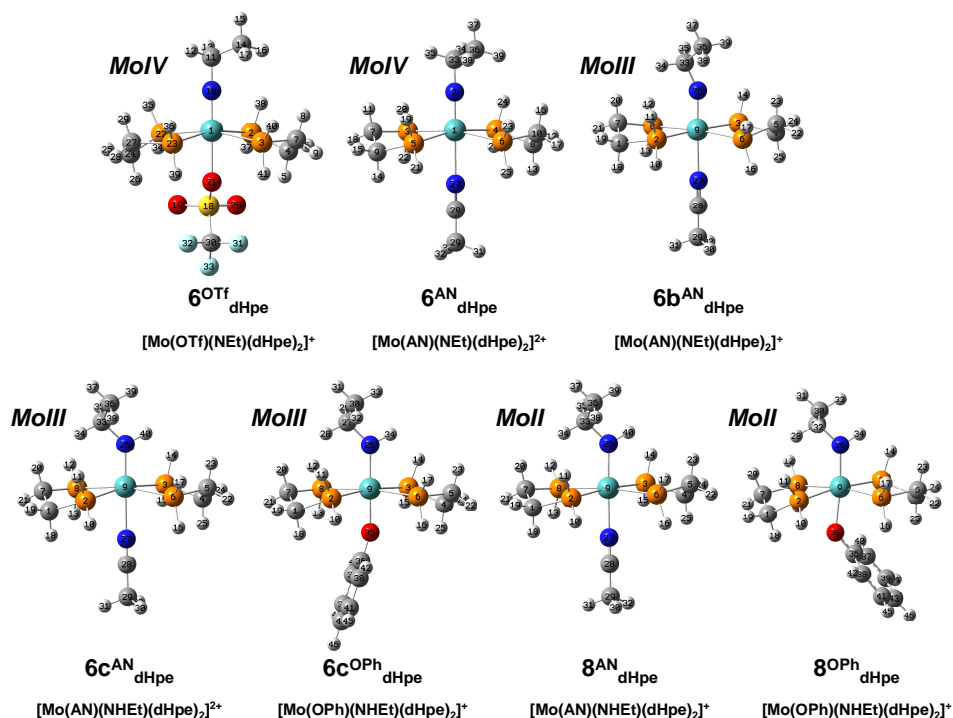


Abbildung 4-38. Optimierte Strukturen der Mo(IV)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ (**6OTf_{dHpe}**) und $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**6AN_{dHpe}**), der Mo(III)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**6bAN_{dHpe}**), $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NHET})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**6cAN_{dHpe}**) und $[\text{Mo}(\text{OPh})(\text{NHET})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**6cOPh_{dHpe}**) und der Mo(II)-Komplexe $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NHET})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**8AN_{dHpe}**) und $[\text{Mo}(\text{OPh})(\text{NHET})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ (**8OPh_{dHpe}**).

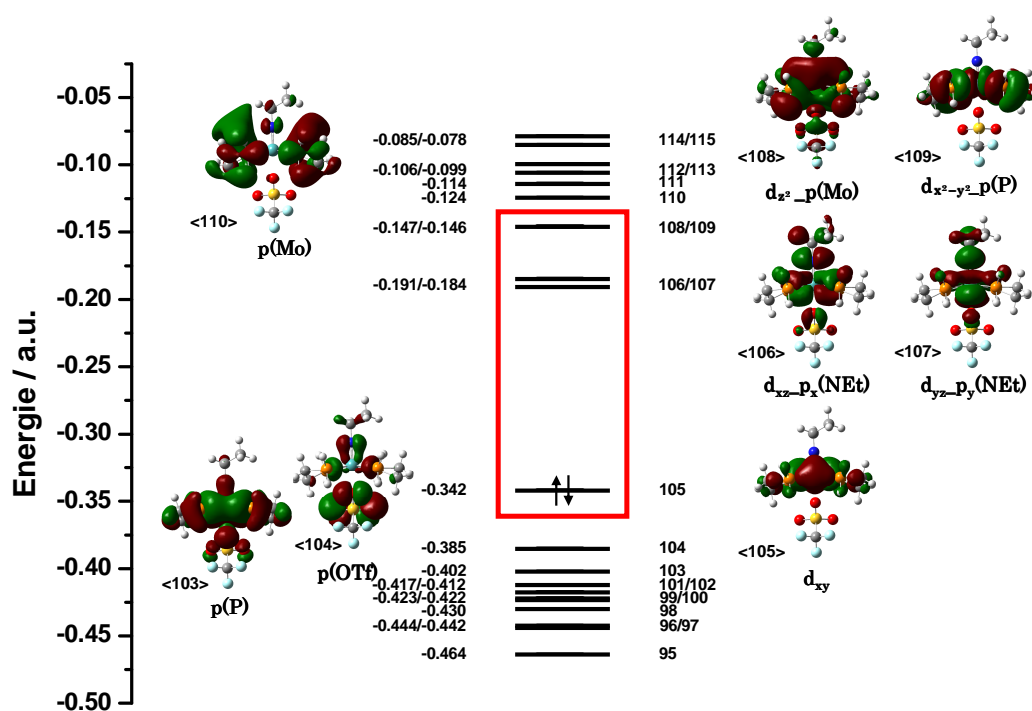


Abbildung 4-39. Schema der Molekülorbitale <95> bis <115> im Modellkomplex **6OTf_{dHpe}**. Für die 28 Kernelektronen wurde ein Rumpfpotential angenommen.

Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, ist das HOMO das d_{xy} -Orbital (<105>), das mit zwei Elektronen besetzt ist. Das LUMO stellt mit einem Energieabstand von 4.1 eV eine antibindende Kombination aus d_{xz} - und $p_x(\text{NEt})$ -Orbital (<106>) dar. In der Darstellung des d_{xz} -Orbitals in Abbildung 4-39 ist eine leichte antibindende Wechselwirkung zum Triflatliganden sichtbar. Eine Besetzung dieses Orbitals führt somit zu einer Schwächung der Mo-O-Bindung. Knapp darüber liegt die antibindende Kombination aus d_{yz} und $p_y(\text{NEt})$, gefolgt von einer Linearkombination aus d_{z^2} - und einem $p(\text{Mo})$ -Orbital sowie einer antibindenden Kombination aus $d_{x^2-y^2}$ - und $p(\text{P})$ -Orbital. Die letzteren sind entartet. Unterhalb dieser d-Orbitale und ihren Kombinationen liegen $p(\text{O})$ -Orbitale des Triflats und $p(\text{P})$ -Orbitale der diphos-Liganden, oberhalb der d-Orbitale liegen verschiedenen Kombinationen von $p(\text{Mo})$ -Orbitalen. Die Beiträge der einzelnen Atomorbitale an den Molekülorbitalen <103>-<113> sind in Tabelle 4-6 aufgelistet. Den höchsten d-Orbitalanteil der diskutierten Orbitale hat das nicht-bindende d_{xz} -Orbital mit 85% d-Charakter. Die beiden unbesetzten $d_{xz}p_x(\text{NEt})$ - und $d_{yz}p_y(\text{NEt})$ -Orbitale haben etwa 50% d-Charakter und 30% p(N)-Charakter. Das $d_{x^2-y^2}p(\text{P})$ -Orbital wird ebenfalls zu etwa 50% von einem d-Orbital ausgemacht; zu 41% hat es p(P)-Charakter. Das $d_{z^2}p(\text{P})$ -Orbital wird nur zu 23% vom d-Orbital ausgemacht, zu 23% von p(P)- und zu 15% von p(Mo)-Orbitalen.

Tabelle 4-6. Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <98> bis <113> im Modellkomplex $6\text{OTf}_{\text{dHpe}}$. Die Werte wurden durch DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie/a.u. | %d(Mo) | %(Mo) | %p(N) (NEt) | %NEt | %p(O) | %OTf | %P |
|-----|----------------------------|--------------|--------|-------|----------------|------|-------|------|----|
| 98 | $p_x(\text{NEt})d_{xz}$ | -0.430 | 20 | 22 | 31 | 47 | 14 | 14 | 8 |
| 99 | $p_y(\text{NEt})d_{yz}$ | -0.423 | 17 | 21 | 35 | 53 | 8 | 8 | 9 |
| 100 | $p(\text{OTf})p(\text{P})$ | -0.422 | - | 6 | 2 | 2 | 58 | 61 | 17 |
| 101 | $p(\text{OTf})p(\text{P})$ | -0.417 | 8 | 11 | 4 | 4 | 39 | 43 | 24 |
| 102 | $p(\text{OTf})$ | -0.412 | - | - | 2 | 2 | 47 | 91 | - |
| 103 | $p(\text{P})$ | -0.402 | 7 | 12 | 2 | 2 | 12 | 12 | 55 |
| 104 | $p(\text{OTf})$ | -0.385 | 1 | 1 | 4 | 4 | 85 | 85 | 4 |
| 105 | d_{xy} | -0.342 | 85 | 85 | - | - | - | - | - |
| 106 | $d_{xz}p_x(\text{NEt})$ | -0.191 | 49 | 51 | 29 | 32 | 2 | 2 | 4 |
| 107 | $d_{yz}p_y(\text{NEt})$ | -0.184 | 53 | 54 | 28 | 31 | | | 3 |
| 108 | $d_{z^2}p(\text{P})$ | -0.146 | 23 | 48 | 1 | 1 | 1 | 1 | 23 |
| 109 | $d_{x^2-y^2}p(\text{P})$ | -0.145 | 47 | 47 | - | 1 | - | - | 41 |
| 110 | $p(\text{Mo})$ | -0.124 | - | 63 | - | - | - | - | 10 |
| 111 | $p(\text{Mo})p(\text{P})$ | -0.114 | 1 | 41 | - | - | - | - | 39 |
| 112 | $p(\text{Mo})p(\text{P})$ | -0.106 | | 42 | - | - | - | 1 | 28 |
| 113 | $p(\text{Mo})p(\text{P})$ | -0.099 | 4 | 32 | - | - | - | - | 40 |

Die elektronischen Übergänge, die mit TDDFT-Rechnungen ermittelt wurden, sind in Tabelle 4-7 aufgelistet. Die fehlenden Übergänge haben keine oder sehr geringe Intensität und spielen für das Aussehen des Spektrums keine Rolle. Das errechnete Spektrum ist in Abbildung 4-40 aufgetragen. Die Übergänge 1 und 4 wurden mit 10 multipliziert, um die Ligandenfeld-Übergänge besser sichtbar zu machen. Für den HOMO→LUMO-Übergang ($d_{xy} \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{NEt})$) wurde eine Energie mit der Wellenlänge von 477 nm ermittelt. Weiterhin wurde ein schwacher Übergang bei 303 nm errechnet, der vom Ligandenfeldübergang $d_{xy} \rightarrow d_{z^2_p}(\text{Mo})$ stammt. Für den $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})$ -Übergang wurde keine Intensität errechnet. Eine Reihe von Übergängen aus den tiefer liegenden besetzten Orbitalen <99>-<104> in die beiden freien Orbitale $d_{xz_p_x}(\text{NEt})$ und $d_{yz_p_y}(\text{NEt})$ liegen zwischen 279 und 228 nm, der intensivste davon bei 273 nm. Ein weiterer Übergang hoher Intensität wird bei 241 nm errechnet und ist den Übergängen $p(\text{P}) \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})$ und $d_{xy} \rightarrow p(\text{Mo})$ zuzuordnen. Somit sind die intensiven Banden im Spektrum alle Ligand-Metall-Charge-Transferübergängen zuzuordnen. Allein die wenig intensiven Linien 15 und 18 können als Metall-Ligand-Charge-Transferübergänge bezeichnet werden, da das beteiligte unbesetzte Orbital hohen p(P)-Charakter aufweist.

Tabelle 4-7. Elektronische Übergänge im Modellkomplex **6^{OTf}_{dHpe}**. Die Werte wurden durch DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|--------------|------------------|--|-------------------|
| 1 | 477 | 0.0011 | $d_{xy}<105> \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{NEt})<106>$ | LF |
| 4 | 303 | 0.0008 | $d_{xy}<105> \rightarrow d_{z^2_p}(\text{P})<108>$ | LF |
| 6 | 273 | 0.0314 | $p(\text{OTf})<104> \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{NEt})<106>$ | LMCT |
| 7 | 269 | 0.0013 | $p(\text{P})<103> \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{NEt})<106>$ | LMCT |
| 9 | 250 | 0.0165 | $p(\text{P})<103> \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})<107>$ | LMCT |
| 10 | 242 | 0.0036 | $p_y(\text{NEt})_d_{yz}<99> \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})<107>$ | LMCT |
| 11 | 241 | 0.0608 | $d_{xy}<105> \rightarrow p(\text{Mo})<110>$ | |

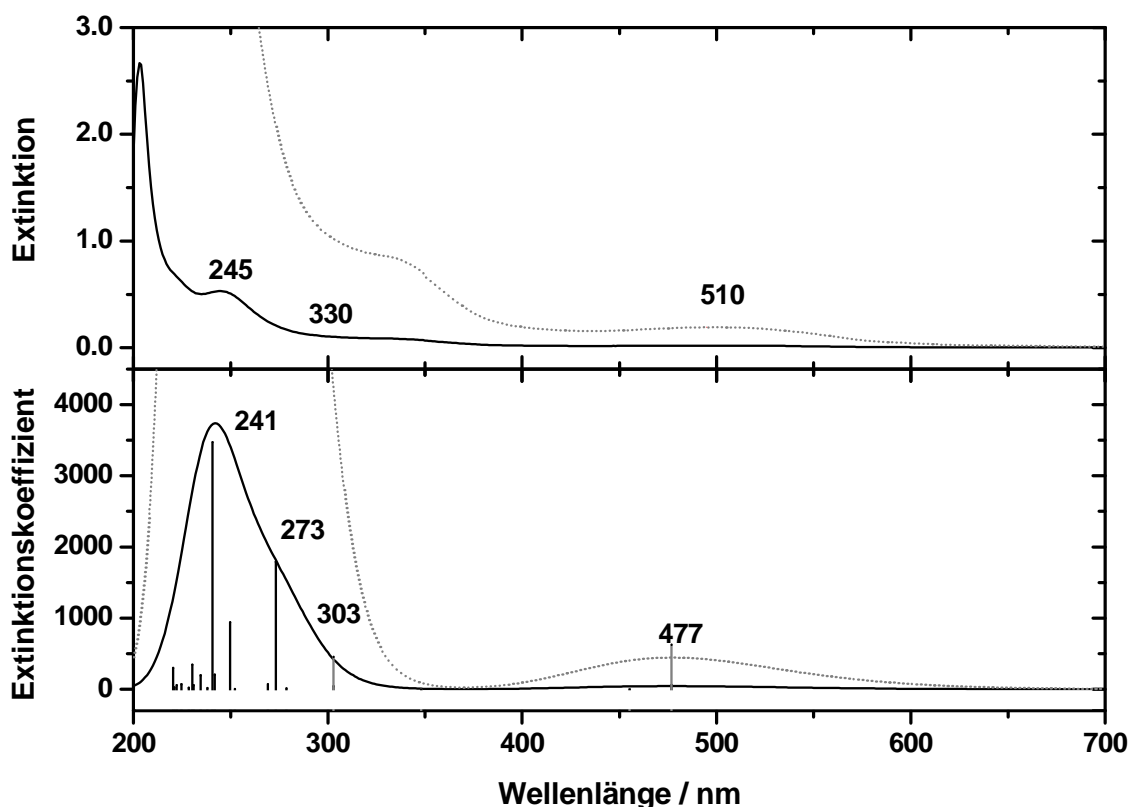


Abbildung 4-40. Vergleich des UV/Vis-Spektrums von 6^{OTf}_{depe} in KBr (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von 6^{OTf}_{dHpe} (unten). Die gepunkteten Kurven sind die mit 10 multiplizierten Spektren. Die Intensität der Linien bei 477 und 303 nm wurde ebenfalls um Faktor 10 erhöht.



Die Geometrie der optimierten Struktur des $[Mo(NCCH_3)(NEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^{2+}$ -Komplexes (6^{AN}_{dHpe}) ist in Abbildung 4-38 gezeigt. Der Mo-N-C-Winkel der optimierten Struktur ist mit 179.6° etwa gleich groß wie der im der optimierten Struktur von 6^{OTf}_{dHpe} . Ebenso stimmen der N-C-C-Winkel 112.6° und der Mo-N-Abstand 1.74 \AA mit dem von 6^{OTf}_{dHpe} annähernd überein. Der N-Mo-N-Winkel ist mit 179.4° etwas größer als der N-Mo-O-Winkel (175.6°) im Triflatkomplex. Das durch quantenchemische Rechnungen ermittelte Molekülorbitalschema zu 6^{AN}_{dHpe} ist in Abbildung 4-41 gezeigt.

Auch in 6^{AN}_{dHpe} ist das HOMO das d_{xz} -Orbital ($<79>$). Das LUMO $d_{xz}p_x(NEt)$ ($<80>$) folgt in einem Abstand von 3.8 eV und wird zu 9% durch Atomorbitale des Acetonitrilliganden ausgemacht. Wie im 6^{OTf}_{dHpe} besteht eine antibindende Wechselwirkung zum NEt-Liganden. Es herrscht jedoch eine bindende Wechselwirkung zum Acetonitril. Das entsprechende Orbital in der y-Ebene $d_{yz}p_y(NEt)$

liegt in seiner Energie knapp darüber, gefolgt von d_{z^2} _p(Mo) und $d_{x^2-y^2}$ _p(P). Zwischen diesen d-Orbitalen und den höherliegenden Kombinationen aus p(P) und p(Mo) folgen nun p_x (AN)_p(Mo), p_y (AN) mit 10% d_{yz} -Anteil und p(Mo)_ p_x (AN).

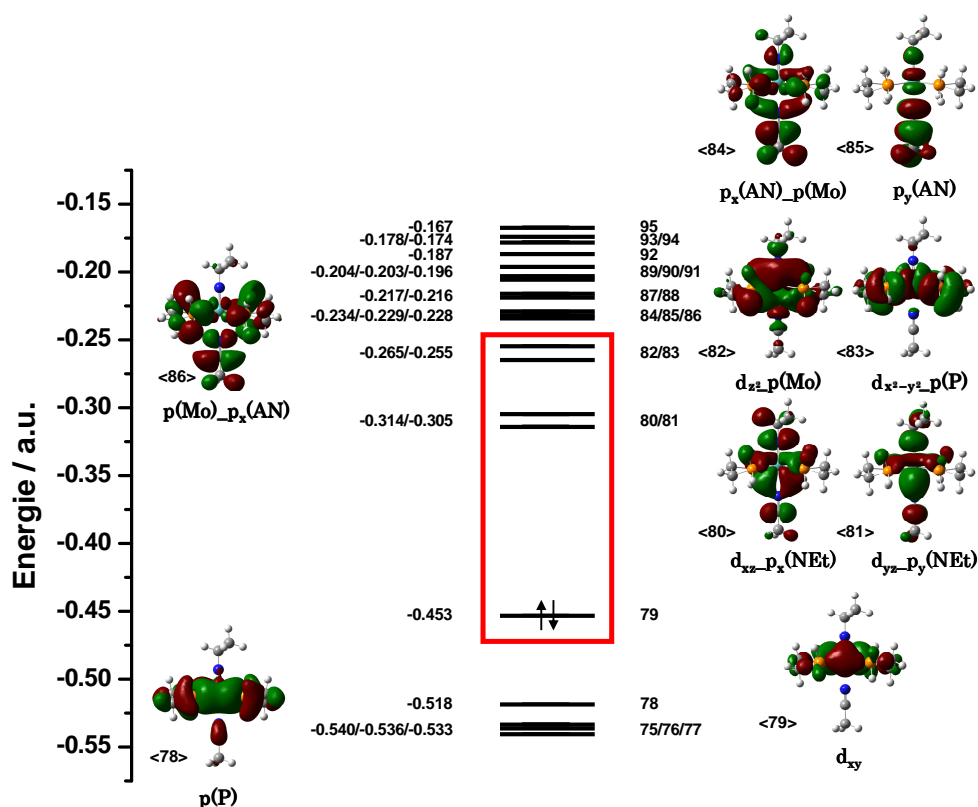


Abbildung 4-41. Schema der Molekülorbitale <75> bis <95> im Modellkomplex **6^{AN}_{dHpe}**. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Das errechnete UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 4-42 dargestellt. Die fehlenden Übergänge haben keine oder sehr geringe Intensität und spielen für das Aussehen des Spektrums keine Rolle. Für den HOMO-LUMO-Übergang ($d_{xy} \rightarrow d_{xz}$ _p_x(NEt)) wurde eine Wellenlänge von 526 nm errechnet, für die Übergänge $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ _p(P) und $d_{xy} \rightarrow d_{yz}$ _p_y(NEt) wurde praktisch keine Intensität ausgerechnet. Eine Bande bei 318 nm ist den Ligandenfeldübergängen $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ _p(Mo) und $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ _p(P) zuzuordnen. Damit liegt diese Bande bei höheren Wellenlänge als für den $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^+$ errechnet wurde. Weiterhin werden intensive Banden für Übergänge aus den besetzten Orbitalen <75> bis <79> (hauptsächlich bindende Kombinationen $p_x(\text{NEt})_{d_{xz}}$ und $p_y(\text{NEt})_{d_{yz}}$ sowie

p(P) \rightarrow p(Mo)) in die freien Orbitale d_{xz} -p_x(NEt) und d_{yz} -p_y(NEt) bei 252 und 243 nm errechnet. Außerdem noch zwei Übergänge $d_{xy} \rightarrow p_x$ (AN)-p(Mo) und p(Mo)-p_x(AN) bei 248 und 235 nm.

Tabelle 4-8. Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <74> bis <90> im Modellkomplex **6^{AN}_{dHpe}**. Die Werte wurden durch DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | %p(N) (NEt) | % NEt | %p(N) (AN) | %p(C) (AN) | % AN | %P |
|----|--|------------------|------------|-----------|----------------|----------|---------------|---------------|---------|----|
| 74 | p(P) \rightarrow d _{xy} | -0.554 | 28 | - | - | - | - | - | - | 38 |
| 75 | p _x (NEt) \rightarrow d _{xz} | -0.540 | 23 | 26 | 32 | 61 | | | | 5 |
| 76 | p _y (NEt) \rightarrow d _{yz} | -0.536 | 27 | 28 | 34 | 62 | | | | 2 |
| 77 | p(P) \rightarrow p(Mo) | -0.533 | 9 | 19 | 3 | 3 | 1 | - | 3 | 51 |
| 78 | p(P) | -0.518 | 5 | 15 | - | - | - | 2 | 2 | 64 |
| 79 | d _{xy} | -0.453 | 85 | 85 | - | - | - | - | - | - |
| 80 | d _{xz} -p(NEt) | -0.314 | 41 | 42 | 29 | 32 | 2 | 7 | 9 | 6 |
| 81 | d _{yz} -p(NEt) | -0.305 | 46 | 48 | 27 | 30 | 2 | 7 | 9 | 2 |
| 82 | d _{z²} -p(P)-p(Mo) | -0.265 | 26 | 48 | 2 | 4 | 1 | - | 1 | 24 |
| 83 | d _{x²-y²} -p(P) | -0.255 | 46 | 46 | - | - | | | - | 43 |
| 84 | p _x (AN) \rightarrow p(Mo) | -0.234 | 8 | 22 | 4 | 5 | 17 | 26 | 49 | 12 |
| 85 | p _y (AN) | -0.230 | 10 | 10 | 3 | 3 | 30 | 40 | 81 | - |
| 86 | p(Mo) \rightarrow p _x (AN) | -0.229 | 3 | 41 | - | - | 12 | 15 | 30 | 8 |
| 87 | p(P) | -0.217 | 6 | 35 | - | - | -1 | | -1 | 40 |
| 88 | p(P) \rightarrow p(Mo) | -0.216 | - | 30 | - | - | - | - | - | 55 |
| 89 | p(Mo) | -0.204 | 6 | 59 | 2 | 2 | - | - | 3 | 8 |
| 90 | p(Mo)-p(P) | -0.203 | 2 | 48 | | | | | 3 | 32 |

Tabelle 4-9. Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex **6^{AN}_{dHpe}** durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorst ärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|-----------------|----------------------|--|----------------------|
| 1 | 526 | 0.0011 | $d_{xy}<79> \rightarrow d_{xz}$ -p _x (NEt)<80> | LF |
| 2 | 488 | 0.0000 | $d_{xy}<79> \rightarrow d_{yz}$ -p _y (NEt)<81> | LF |
| 3 | 346 | 0.0001 | $d_{xy}<79> \rightarrow d_{x^2-y^2}$ -p(P)<83> | LF |
| 4 | 318 | 0.0020 | $d_{xy}<79> \rightarrow d_{z^2}$ -p(Mo)-p(P)<82> | LF |
| 5 | 278 | 0.0003 | p_y (NEt)-d _{yz} <76> \rightarrow d _{xz} -p _x (NEt)<80> p(P)<78> \rightarrow d _{xz} -p(NEt)<80> | LMCT |
| 7 | 257 | 0.0006 | p(P)<78> \rightarrow d _{yz} -p _y (NEt)<81> | LMCT |
| 8 | 252 | 0.0054 | p_y (NEt)-d _{yz} <76> \rightarrow d _{yz} -p _y (NEt)<81> p_x (NEt)-d _{xz} <75> \rightarrow d _{xz} -p _x (NEt)<80> | LMCT |
| 9 | 250 | 0.0009 | p_x (NEt)-d _{xz} <75> \rightarrow d _{yz} -p _y (NEt)<81> | LMCT |
| 10 | 248 | 0.0057 | $d_{xy}<79> \rightarrow p_x$ (AN)-p(Mo)<84> | MLCT |
| 12 | 243 | 0.0183 | p(P)-p(Mo)<77> \rightarrow d _{xz} -p _x (NEt) | LMCT |
| 14 | 235 | 0.0622 | $d_{xy}<79> \rightarrow p$ (Mo)-p _x (AN)<86> | |

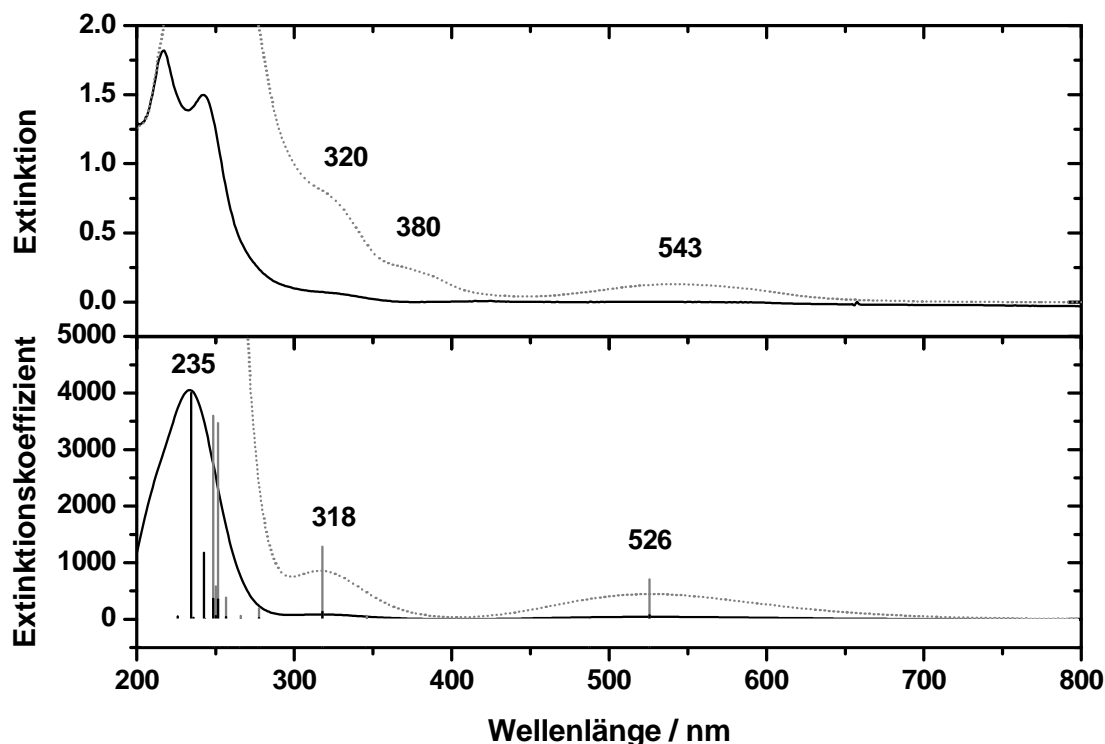


Abbildung 4-42. Vergleich des UV/Vis-Spektrums von **6AN_{depe}** in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von **6AN_{dHpe}** (unten). Im experimentellen Spektrum wurden verschiedene Konzentrationen (2 mmol/L (durchgezogene Linie) und 20 mmol/L (gepunktete Linie)) gemessen; im theoretischen wurden die Werte zur besseren Sichtbarkeit mit 10 multipliziert (gepunktete Linie mit grauen Balken).



Die Optimierung des Mo(III)-Komplexes ergab die in Abbildung 4-38 dargestellte Struktur. Der Mo-N-C-Winkel ist nun nicht mehr annähernd 180° wie im **6AN_{dHpe}** sondern beträgt 154.8°. Der N-Mo-N-Winkel verkleinert sich etwas auf 178.0°, während der Mo-N-Abstand sich deutlich auf 1.82 Å erhöht (**6AN_{dHpe}**: 1.74 Å). Die Vergrößerung des Mo-N-Abstands liegt in der antibindenden Wechselwirkung zwischen Molybdän und Imido-Stickstoff im HOMO dieses Komplexes begründet. Dieses Orbital ist in **6AN_{dHpe}** nicht besetzt, deshalb ist die Bindung in diesem Komplex kürzer. Die restricted-open-Singlepoint-Rechnung ergab das in Abbildung 4-43 gezeigte MO-Schema. Das HOMO ist hier das einfach besetzte Orbital <80>, welches dem $d_{yz}p_y(\text{NEt})$ -Orbital entspricht. Der Abstand zu dem darunterliegenden d_{xy} -Orbital beträgt wie im $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NEt})(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ -Komplex 3.8 eV. Deutlich höher als das $d_{yz}p_y(\text{NEt})$ -Orbital (12.6 kcal/mol) liegt das $d_{xz}p_x(\text{NEt})$ -Orbital, gefolgt von dicht bei einander liegenden

$p(\text{Mo})_p(\text{NEt})_-$, $p(\text{P})_p(\text{Mo})$, $d_{x^2-y^2}_p(\text{P})_-$ und $p_x(\text{AN})_p(\text{Mo})$ -Orbitale. Um die Übergangsfrequenzen des optischen Spektrums zu erhalten, wurde eine TDDFT-Rechnung mit dem Funktional ub3lyp durchgeführt. Das zugehörige Schema der α - und β -Orbitale ist in Abbildung 4-44 zu sehen. Im Gegensatz zum Mo(IV)-Komplex **6^{AN}_{dHpe}** ist nun im **6b^{AN}_{dHpe}** nicht mehr ein d_{xy} -Orbital das HOMO, sondern das durch die Reduktion besetzte $d_{xz}_p(\text{NEt})$ -Orbital <80A>. Der Abstand zum darüberliegenden $d_{yz}_p(\text{NEt})$ <81A> beträgt 2.3 eV. Der Abstand zwischen den β -Orbitalen <79> und <80> beträgt 3.5 V. Es handelt sich hierbei um das besetzte d_{xy} - und das unbesetzte $d_{xz}_p(\text{NEt})$ -Orbital. Die Energie und Zusammensetzung der Orbitale sind in Tabelle 4-10 und Tabelle 4-11 aufgelistet. Unterhalb des d_{xy} -Orbitals liegen nun die bindenden Kombinationen $p_x(\text{NEt})_d_{xz}$ und $p_y(\text{NEt})_d_{yz}$, etwas höher als die im Mo(IV)-Komplex folgenden $p(\text{P})$ -Orbitale. Das $d_{z^2}_p(\text{P})$ -Orbital ist durch die Besetzung des $d_{xz}_p(\text{NEt})$ -Orbitals und der daraus resultierenden Elektronendichte in der z-Achse weit angehoben.

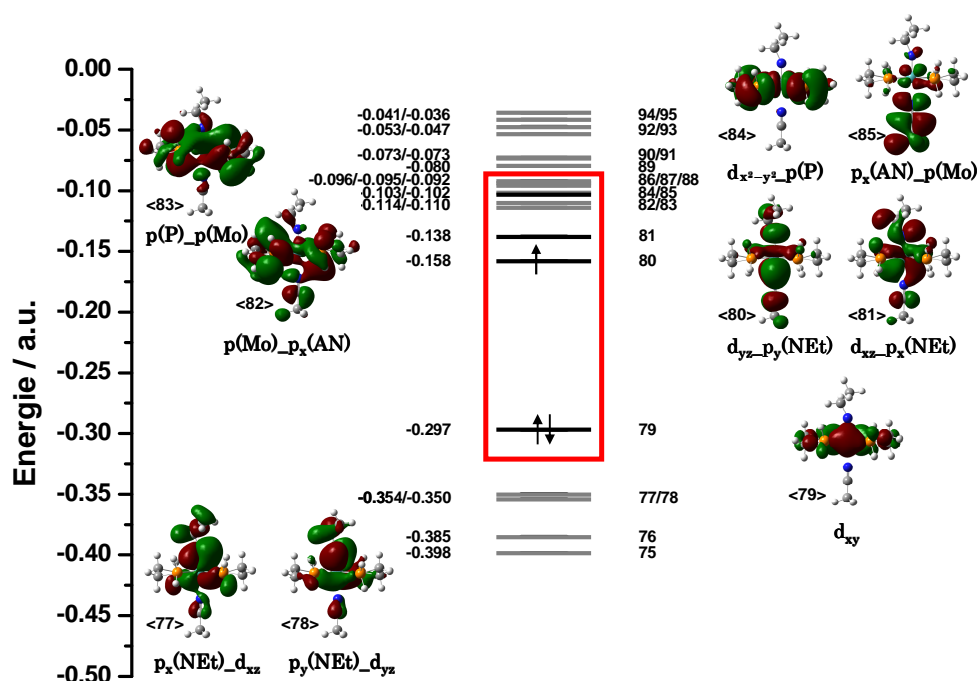


Abbildung 4-43. Schema der Molekülorbitale <75> bis <95> im Modellkomplex **6b^{AN}_{dHpe}**. Es wurde das Funktional rob3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Es wurde das UV/Vis-Spektrum erhalten, das in Abbildung 4-45 unten dargestellt ist. Die Übergänge sind in Tabelle 4-12 aufgelistet. Die nicht aufgeführten Übergänge haben keine oder sehr geringe Intensität und spielen für das Aussehen des Spektrums keine Rolle. Ein Vergleich eines UV/Vis-Spektrums, das während der Reduktion von **6^{AN}_{depe}** aufgenommen wurden, mit den theoretischen ist in Abbildung 4-45 unten dargestellt. Ein vergrößerter Ausschnitt des theoretischen Spektrums im Bereich zwischen 450 und 700 nm ist Abbildung 4-46 dargestellt.

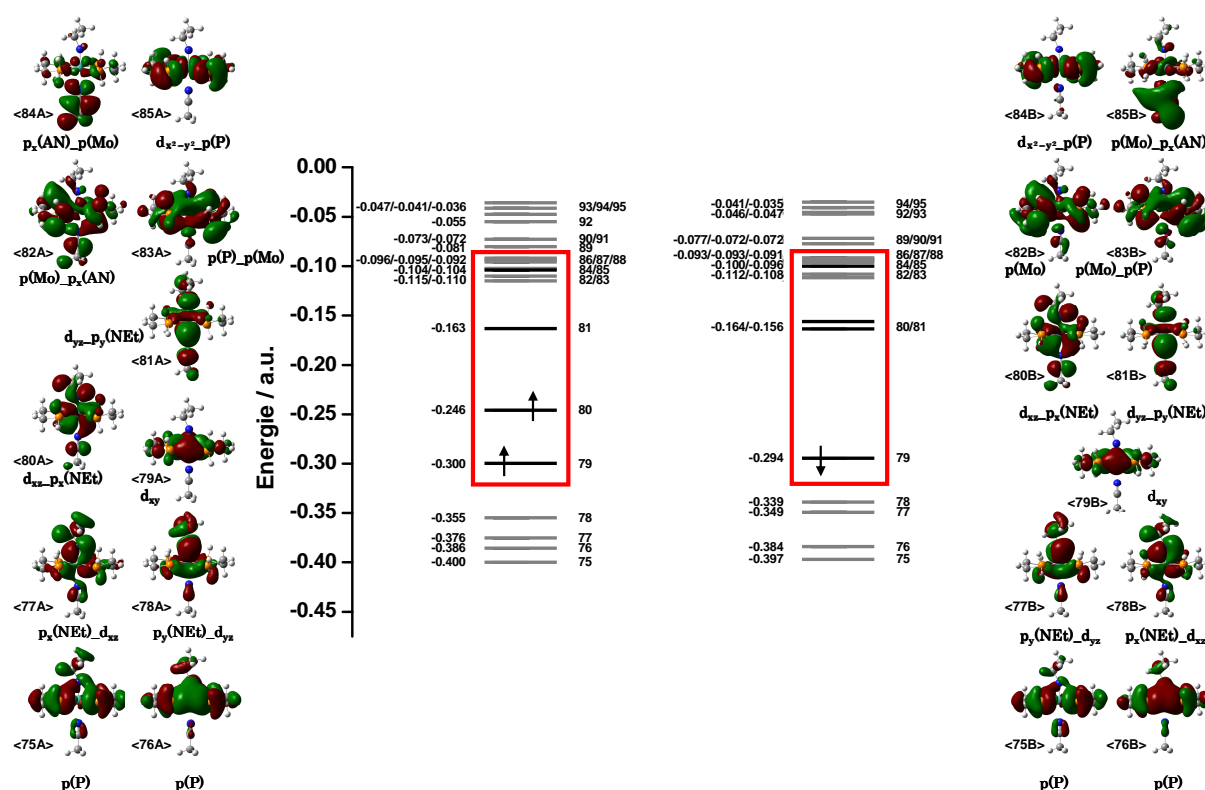


Abbildung 4-44. Schema der Molekülorbitale <75> bis <95> im Modellkomplex **6b^{AN}_{dHpe}**. Es wurde das Funktional ub3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Der „neue“ HOMO-LUMO-Übergang $d_{xz_p_x}(\text{NEt})\langle 80A \rangle \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})\langle 81A \rangle$ liegt außerhalb des sichtbaren Bereichs und seine Intensität wird auf 0 berechnet. Ebenso wie der „alte“ Übergang $d_{xy}\langle 79A \rangle \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})\langle 81A \rangle$, der auf 626 nm berechnet wird. In den Spektren des reduzierten Komplexes wird eine winzige Bande bei 667 nm, die dieser entsprechen könnte. Wie für **6^{AN}_{dHpe}** wird auch für den **6b^{AN}_{dHpe}** ein Ligandenfeldübergang aus dem d_{xy} -Orbital errechnet. Es

handelt sich hierbei allerdings um den α -Elektron-Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})$ und nicht wie in **6^{AN}_{dHpe}** um den Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{NEt})$, für den ja im Mo(III)-Komplex keine Intensität errechnet wird. Die Frequenz verschiebt sich auf 581 nm.

Tabelle 4-10. Beiträge der einzelnen alpha-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <75A> bis <97A> im Modellkomplex **6b^{AN}_{dHpe}**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NEt) | % NEt | % p(N) (AN) | % p(C) (AN) | % AN | %P |
|-----|--|------------------|------------|-----------|--------------------|----------|-------------------|-------------------|---------|----|
| 75A | p(P) | -0.400 | - | 9 | 6 | 12 | - | - | - | 59 |
| 76A | p(P) | -0.386 | 2 | 9 | 7 | 10 | - | - | - | 65 |
| 77A | p _x (NEt)_d _{xz} | -0.376 | 30 | 30 | 34 | 49 | - | 2 | 2 | 7 |
| 78A | p _y (NEt)_d _{yz} | -0.355 | 34 | 34 | 36 | 46 | - | 2 | 2 | 8 |
| 79A | d _{xy} | -0.300 | 81 | 81 | - | - | - | - | - | 3 |
| 80A | d _{xz} _p _x (NEt) | -0.246 | 49 | 51 | 25 | 29 | - | 5 | 5 | 2 |
| 81A | d _{yz} _p _y (NEt) | -0.163 | 38 | 41 | 27 | 29 | 5 | 12 | 18 | - |
| 82A | p(Mo)_p(AN) | -0.115 | 4 | 46 | - | - | 8 | 11 | 21 | 8 |
| 83A | p(P)_p(Mo) | -0.110 | 7 | 31 | 1 | 1 | - | - | - | 37 |
| 84A | p _x (AN)_p(Mo) | -0.104 | 5 | 26 | - | - | 26 | 28 | 63 | 1 |
| 85A | d _{x²-y²} _p(P) | -0.104 | 43 | 44 | - | - | - | - | - | 41 |
| 86A | p _y (AN)_p(Mo) | -0.096 | 9 | 46 | 3 | 3 | 18 | 20 | 53 | -3 |
| 87A | p(Mo)_p _y (AN) | -0.095 | 7 | 64 | 2 | 2 | 11 | 11 | 33 | -9 |
| 88A | p(Mo) | -0.092 | - | 73 | - | - | 1 | 1 | 2 | 4 |
| 89A | p(P)_p(Mo) _s(Mo) | -0.081 | 9 | 48 | 2 | 2 | - | - | - | 25 |
| 90A | p(P)_s(Mo) | -0.073 | 4 | 24 | - | - | - | - | - | 53 |
| 91A | p(P)_p(Mo) | -0.072 | - | 15 | - | - | - | - | - | 58 |
| 92A | p(P)_d _{xz} | -0.055 | 8 | 12 | - | - | - | - | - | 42 |
| 93A | p(P) | -0.047 | 2 | 9 | - | - | - | - | - | 54 |
| 94A | p(P)_p(Mo) | -0.041 | 1 | 32 | - | - | - | - | - | 40 |
| 95A | p(P) | -0.036 | 6 | 8 | - | - | - | - | - | 55 |
| 96A | p(P)_d _{z²} | -0.033 | 26 | 24 | 3 | 8 | - | - | - | 33 |
| 97A | p(P) | -0.029 | 6 | 7 | - | - | - | - | - | 55 |

Zwei weitere Ligandenfeldübergänge folgen bei 537 und 493 nm, die dem β -Elektron-Übergang $d_{xy} \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NEt})$ und dem α -Elektron-Übergang aus dem HOMO $d_{xz_p_x}(\text{NEt}) \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})$ zuzuordnen sind. Es folgt eine Vielzahl von CT-Übergängen. Vor allem werden besonders viele Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge aus dem <80A>-Orbital errechnet. Ein sehr intensiver Übergang errechnet sich bei 403 nm; es ist der Übergang $d_{yz_p_y}(\text{NEt})\langle 80A \rangle \rightarrow p_x(\text{AN})_p(\text{Mo})\langle 84A \rangle$. Die schon für den Mo(IV)-Komplex errechneten MLCT-Übergänge aus dem d_{xy} -Orbital in höhere $\pi^*(\text{P})$ -Orbitale werden für den Mo(III)-Komplex auf 256, 255, 241, 240, 234 und 233 nm errechnet. Der intensivste

Übergang im **6^{AN}dHp** $d_{xy} \rightarrow p_x(\text{AN})_p(\text{Mo})$ (235 nm) errechnet sich im Mo(III)-Komplex auf 280 und 275 nm. Ein weiterer intensiver Übergang erscheint im Spektrum von **6b^{AN}dHp** bei 292 nm: $d_{xy} \rightarrow p(\text{Mo})_p(\text{P})$. Der intensivste errechnete Übergang ($p(\text{P}) \rightarrow d_{yz}_p(\text{NEt})$) liegt bei 250 nm.

Tabelle 4-11. Beiträge der einzelnen beta-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <75B> bis <97B> im Modellkomplex **6b^{AN}dHpe**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie/a.u | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NEt) | %NEt | % p(N) (AN) | % p(C) (AN) | %AN | %P |
|-----|---|-------------|------------|-----------|--------------------|------|-------------------|-------------------|-----|----|
| 75B | p(P) | -0.397 | - | 8 | 2 | 2 | - | 1 | 1 | 64 |
| 76B | p(P) | -0.384 | - | 7 | 5 | 6 | - | - | - | 68 |
| 77B | $p_y(\text{NEt})_d_{yz}$ | -0.349 | 37 | 37 | 37 | 48 | - | 1 | 1 | 4 |
| 78B | $p_x(\text{NEt})_d_{xz}$ | -0.339 | 40 | 40 | 37 | 46 | - | 1 | 1 | 1 |
| 79B | d_{xy} | -0.294 | 80 | 80 | - | - | - | - | - | 6 |
| 80B | $d_{xz}_p(\text{NEt})$ | -0.164 | 30 | 35 | 25 | 28 | 4 | 11 | 15 | 6 |
| 81B | $d_{yz}_p(\text{NEt})$ | -0.156 | 34 | 37 | 27 | 29 | 6 | 13 | 20 | - |
| 82B | p(Mo) | -0.112 | 4 | 56 | - | - | - | 1 | 1 | 12 |
| 83B | $p(\text{Mo})_p(\text{P})$ | -0.108 | 4 | 37 | 2 | 2 | 2 | 2 | 4 | 26 |
| 84B | $d_{x^2-y^2}_p(\text{P})$ | -0.100 | 41 | 47 | - | - | - | - | - | 38 |
| 85B | $p(\text{Mo})_p_x(\text{AN})$ | -0.096 | 6 | 62 | - | - | 13 | 15 | 37 | -4 |
| 86B | $p_y(\text{AN})_p(\text{Mo})$ | -0.093 | 11 | 38 | 5 | - | 18 | 20 | 50 | -1 |
| 87B | $p_y(\text{AN})_p(\text{Mo})$ | -0.093 | 9 | 29 | 3 | - | 22 | 25 | 58 | 1 |
| 88B | p(Mo) | -0.091 | 3 | 68 | - | - | 2 | 3 | 5 | 7 |
| 89B | $p(\text{P})_p(\text{Mo})_s(\text{Mo})$ | -0.077 | 9 | 42 | 3 | 3 | 1 | 1 | 2 | 29 |
| 90B | $p(\text{P})_p(\text{Mo})$ | -0.072 | - | 22 | - | - | - | - | - | 53 |
| 91B | $p(\text{P})_s(\text{Mo})$ | -0.072 | 4 | 25 | - | - | - | - | - | 51 |
| 92B | $p(\text{P})_d_{xz}$ | -0.047 | 14 | 16 | - | - | - | - | - | 41 |
| 93B | p(P) | -0.046 | 4 | 10 | - | - | - | - | - | 50 |
| 94B | $p(\text{P})_p(\text{Mo})$ | -0.041 | - | 31 | - | - | - | - | - | 45 |
| 95B | p(P) | -0.035 | 1 | 2 | - | - | - | - | - | 65 |
| 96B | $d_{z^2}_p(\text{P})$ | -0.030 | 30 | 34 | 3 | 15 | - | - | - | 26 |
| 97B | p(P) | -0.028 | 8 | 8 | - | - | - | - | - | 50 |

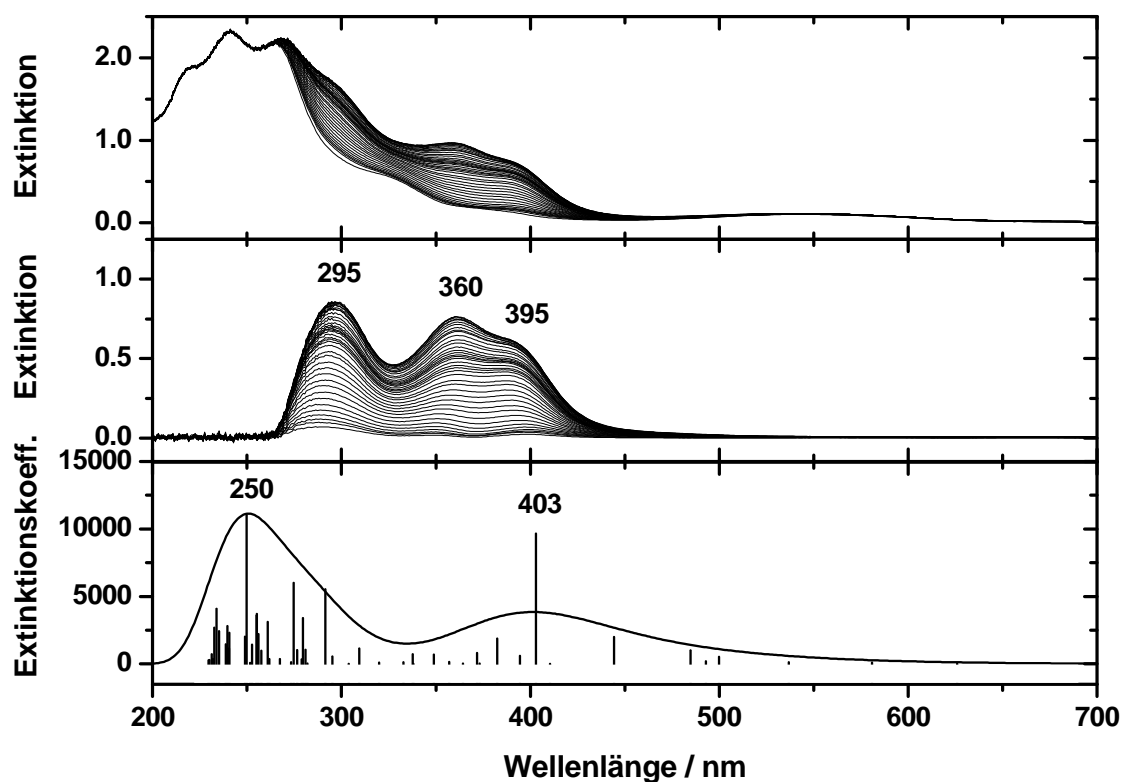


Abbildung 4-45. Vergleich der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6^{AN}_{depe} in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von $6b^{AN}_{dHpe}$ (unten). Mitte: Alle aufgenommenen Spektren abzüglich des Anfangsspektrums.

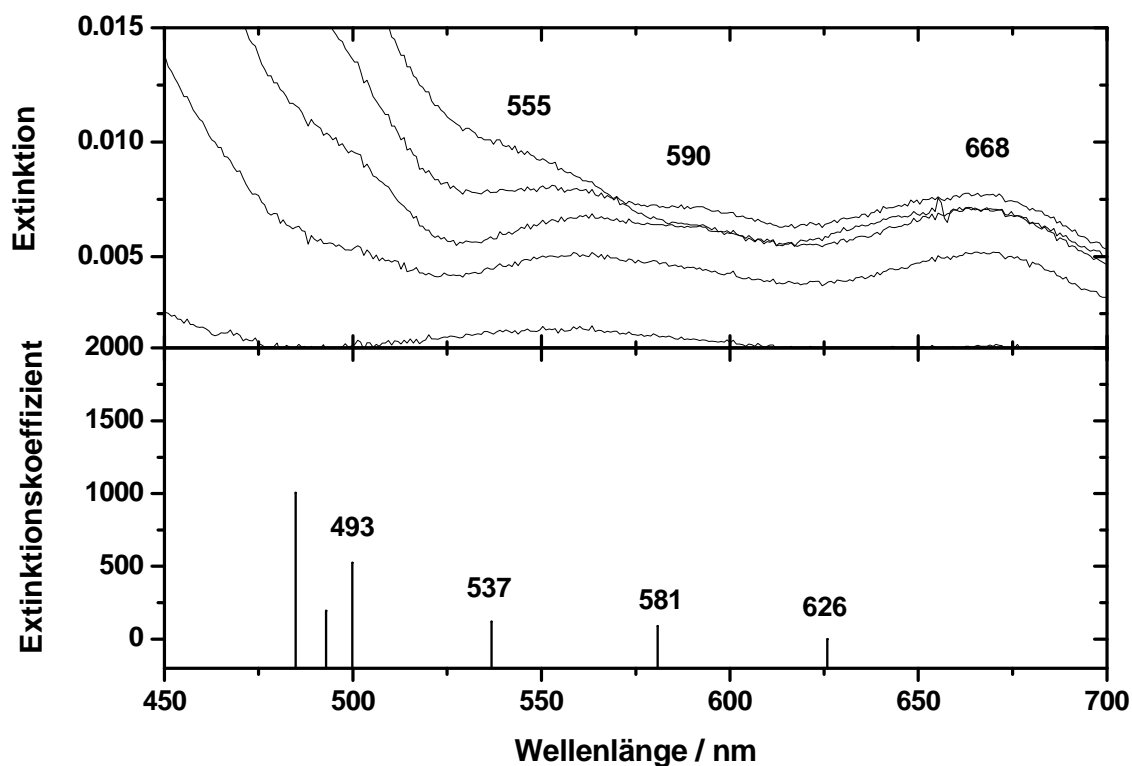


Abbildung 4-46. Ausschnitt des mittels TDDFT errechnetes UV/Vis-Spektrum vom $6b^{AN}_{dHpe}$ (unten) im Vergleich zum Ausschnitt der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6^{AN}_{depe} in Acetonitril (oben).

Tabelle 4-12. Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex **6b^{AN}**_{dHpe} durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|-----------------|------------------|--|------------------------------|
| 1 | 1872 | 0.0000 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81A >$ | |
| 2 | 626 | 0.0000 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81A >$ | |
| 3 | 581 | 0.0006 | $d_{xy} < 79B > \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80B >$ | LF |
| 4 | 537 | 0.0008 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P}) < 85A >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81B >$ | LF |
| 5 | 500 | 0.0035 | $p_y(\text{Net})_d_{yz} < 78A > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81A >$ $p_y(\text{Net})_d_{yz} < 77B > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81B >$ | LMCT Net \rightarrow Mo |
| 6 | 493 | 0.0013 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P}) < 85A >$ | LF |
| 7 | 485 | 0.0067 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo}) < 83A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 8 | 444 | 0.0133 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{Mo})_p(\text{AN}) < 82A >$ | |
| 10 | 403 | 0.0644 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p_x(\text{AN})_p(\text{Mo}) < 84A >$ | MLCT Mo \rightarrow AN |
| 11 | 394 | 0.0041 | $p_x(\text{Net})_d_{xz} < 78B > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81B >$ | LMCT Net \rightarrow Mo |
| 12 | 382 | 0.0125 | $p_x(\text{Net})_d_{xz} < 78B > \rightarrow d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80B >$ | LMCT Net \rightarrow Mo |
| 14 | 372 | 0.0055 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{Mo})_p_y(\text{AN}) < 87A >$ | |
| 17 | 349 | 0.0046 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo})_s(\text{Mo}) < 89A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 19 | 338 | 0.0048 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P})_s(\text{Mo}) < 90A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 22 | 309 | 0.0077 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo}) < 83A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 24 | 295 | 0.0036 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P})_d_{xz} < 92A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 25 | 292 | 0.0369 | $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{Mo})_p(\text{P}) < 83B >$ | |
| 29 | 280 | 0.0227 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow p_x(\text{AN})_p(\text{Mo}) < 84A >$ $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P}) < 93A >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{Mo})_p_x(\text{AN}) < 85B >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo}) < 89B >$ | MLCT Mo \rightarrow AN |
| 32 | 275 | 0.0400 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow p_x(\text{AN})_p(\text{Mo}) < 84A >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{Mo})_p_x(\text{AN}) < 85B >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{Mo})_p_y(\text{AN}) < 87B >$ $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P}) < 93A >$ | MLCT Mo \rightarrow AN |
| 36 | 261 | 0.0208 | $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{Mo})_p_x(\text{AN}) < 85B >$ $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo})_s(\text{Mo}) < 86B >$ | |
| 37 | 258 | 0.0066 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P}) < 95A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 38 | 256 | 0.0147 | $d_{xy} < 79B > \rightarrow p(\text{P})_s(\text{Mo}) < 91B >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 39 | 255 | 0.0147 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow p(\text{Mo}) < 88A >$ $p(\text{P}) < 76A > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81A >$ | |
| 40 | 255 | 0.0240 | $d_{xy} < 79A > \rightarrow p(\text{Mo}) < 88A >$ $p(\text{P}) < 76A > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81A >$ | |
| 41 | 253 | 0.0095 | $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P}) < 97A >$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 43 | 250 | 0.0736 | $p(\text{P}) < 76B > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81B >$ $d_{xz_p_x}(\text{Net}) < 80A > \rightarrow p(\text{P}) < 97A >$ $d_{xy} < 79A > \rightarrow p(\text{Mo})_p_y(\text{AN}) < 87A >$ $p_y(\text{Net})_d_{yz} < 77B > \rightarrow d_{yz_p_y}(\text{Net}) < 81B >$ $d_{xy} < 79A > \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo})_s(\text{Mo}) < 89A >$ | |

| | | | | |
|----|-----|--------|--|----------------------------|
| 45 | 241 | 0.0154 | $d_{xy}<79B>\rightarrow p(P)_s(Mo)<91B>$ $d_{xy}<79A>\rightarrow p(P)_p(Mo)_s(Mo)<89A>$ $d_{xy}<79B>\rightarrow p(P)_p(Mo)<89B>$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 46 | 240 | 0.0077 | $d_{xy}<79B>\rightarrow p(P)_p(Mo)<90B>$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 50 | 234 | 0.0273 | $d_{xy}<79A>\rightarrow p(P)_s(Mo)<90A>$ $p_x(Net)_d_{xz}<78B>\rightarrow p(Mo)<82B>$ | MLCT Mo \rightarrow P |
| 51 | 233 | 0.0179 | $d_{xy}<79A>\rightarrow p(P)_p(Mo)<91A>$ | MLCT Mo \rightarrow P |

Es wurde ebenfalls die Ladungsverteilung in den Komplexen durch DFT-Rechnungen mit „natürlicher Populationsanalyse“ ermittelt; die Ladungen der wichtigsten Atome im Komplex sind in Tabelle 7 aufgelistet. Ein Vergleich der Ladungsverteilung im **6^{AN}_{dHpe}** zum **6b^{AN}_{dHpe}** zeigt in erster Linie eine Zunahme der negativen Ladung des Molybdäns (-0.01 \rightarrow -0.37) und geringfügig die des Ethylimido-Stickstoffs (-0.23 \rightarrow -0.37). Der Grund hierfür ist die Besetzung des d_{xz} - $p_x(Net)$ -Orbitals durch ein ungepaartes Elektron im Mo(III)-Komplex, so dass die Ladung im Vergleich zum Mo(IV)-Komplex nur im Bereich dieses Molekülorbitals signifikant sinkt.

Tabelle 4-13. Ladungsverteilung in den Modellsystemen **6^{OTf}_{dHpe}**, **6^{AN}_{dHpe}** und **6b^{AN}_{dHpe}**. Die Werte wurden durch „natürliche Populationsanalyse“ ermittelt.

| Atom | 6^{OTf}_{dHpe} | 6^{AN}_{dHpe} | 6b^{AN}_{dHpe} |
|--------|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Mo | 0.05 | -0.01 | -0.37 |
| N(NEt) | -0.29 | -0.23 | -0.37 |
| C(NEt) | -0.30 | -0.31 | -0.29 |
| N(AN) | - | -0.48 | -0.41 |
| C(AN) | . | 0.52 | 0.45 |
| O(OTf) | -0.99 | - | - |



Es wurden ebenfalls quantenchemische Rechnungen zu dem einfach reduzierten protonierten Mo(III)-Intermediat $[Mo(NCCH_3)(NHet)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^{2+}$ (**6c^{AN}_{dHp}**) (siehe Abbildung 4-38) durchgeführt. Der Mo-N-C-Winkel des Imidoliganden verkleinert sich im Vergleich zu **6^{AN}_{dHp}** und **6b^{AN}_{dHp}** weiter auf 134.8°, während sich N-Mo-N-Winkel wieder 180° nähert (178.7°). Der Mo-N-Abstand ist mit 1.92 Å noch mal deutlich größer als im unprotonierten Komplex (1.82 Å). Das MO-Schema der ub3lyp-Singlepointrechnung ist in Abbildung 4-47 dargestellt. Das besetzte d_{xz} -Orbital wird durch die Protonierung so weit

abgesenkt, dass das HOMO in diesem Komplex das d_{xy} -Orbital darstellt. Der HOMO-LUMO-Abstand beträgt 3.3 eV. Dies ist ein signifikant größerer Abstand als im **6b^{AN}_{dHp}** (2.3 eV). Auf die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale folgen direkt die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ _p(P) und d_{z^2} _p(P), die in **6b^{AN}_{dHp}** dazwischen liegenden p(Mo)- und p(P)-Orbitale liegen in **6c^{AN}_{dHp}** weit darüber. Durch die Protonierung wurde das d_{z^2} _p(P)-Orbital im Vergleich zum **6b^{AN}_{dHp}** abgesenkt. Bei Betrachtung des d_{xz} -Orbital fällt auf, dass im protonierten Komplex in diesem besetzten Orbital eine antibindende Wechselwirkung zwischen Molybdän und dem Acetonitrilligand herrscht. Dies könnte dazu führen, dass der *trans*-Ligand leicht ausgetauscht wird. Die Zusammensetzung der α - und β -Molekülorbitale ist in Tabelle 4-14 und Tabelle 4-15 angegeben.

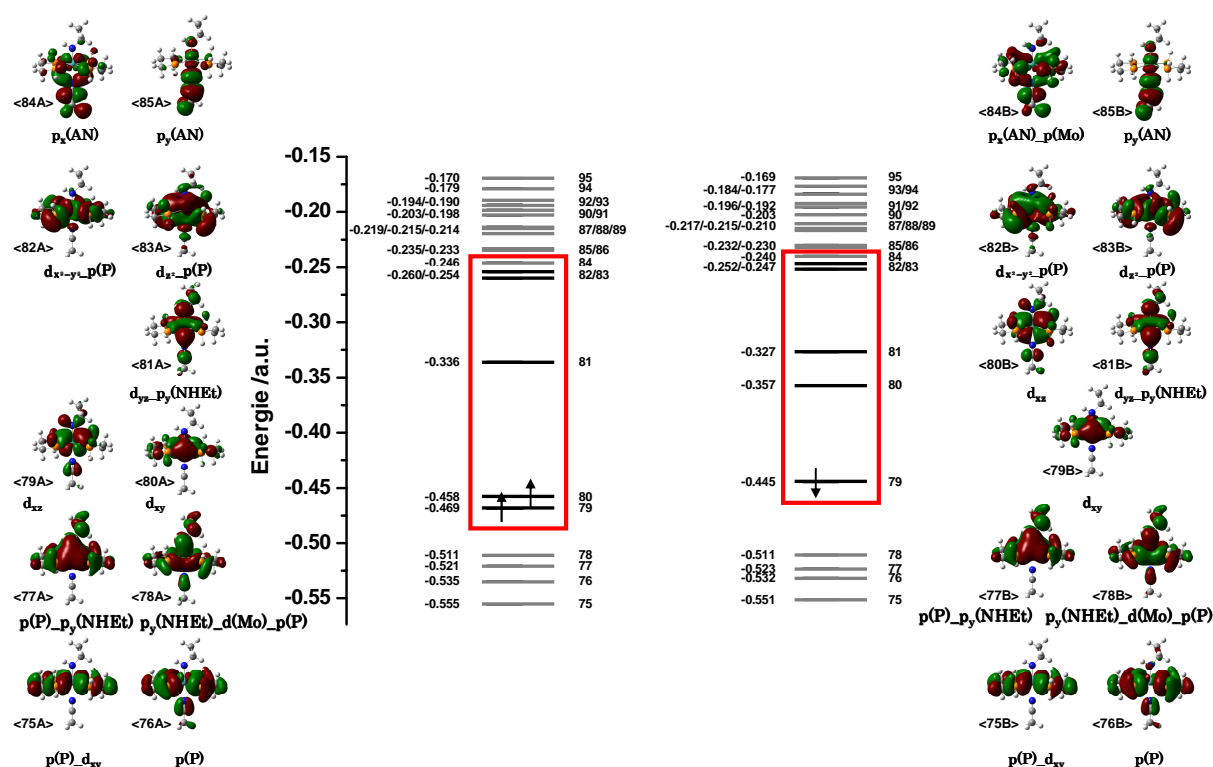


Abbildung 4-47. Schema der Molekülorbitale <75> bis <95> im Modellkomplex **6c^{AN}_{dHp}**. Es wurde das Funktional ub3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Tabelle 4-14. Beiträge der einzelnen alpha-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <75A> bis <90A> im Modellkomplex **6c^{AN}_{dHP}**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Bezeichnung | Energie /a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % H (NHet) | % p(N) (NHet) | % NHet | % p(N) (AN) | % p(C) (AN) | % AN | % P |
|-----|--|---------------|---------|--------|------------|---------------|--------|-------------|-------------|------|-----|
| 75A | p(P)_d _{xy} | -0.555 | 28 | 28 | - | - | - | - | - | - | 37 |
| 76A | p(P) | -0.535 | 6 | 19 | - | - | - | 1 | 3 | 4 | 53 |
| 77A | p _y (P)_ p _y (NHet) | -0.521 | 5 | 14 | - | 19 | 30 | - | - | - | 39 |
| 78A | p _y (NHet) _d _{yz} _p _y (P) | -0.511 | 28 | 28 | - | 22 | 31 | - | 2 | 2 | 22 |
| 79A | d _{xz} | -0.469 | 78 | 78 | 2 | - | 4 | - | 2 | 2 | 3 |
| 80A | d _{xy} | -0.458 | 85 | 85 | - | - | - | - | - | - | - |
| 81A | d _{yz} _p(NHet) | -0.336 | 51 | 51 | - | 29 | 29 | - | 5 | 5 | 1 |
| 82A | d _{x²-y²} _p(P) | -0.260 | 44 | 47 | - | | | - | - | - | 40 |
| 83A | d _{z²} _p(P) | -0.254 | 30 | 43 | - | 3 | 3 | - | -- | | 32 |
| 84A | p _x (AN) | -0.246 | 3 | 12 | - | - | | 24 | 37 | 68 | 8 |
| 85A | p _y (AN) | -0.235 | 7 | 11 | - | 1 | 1 | 29 | 40 | 78 | 1 |
| 86A | p(Mo) | -0.233 | 4 | 46 | 3 | | 3 | 7 | 9 | 16 | 11 |
| 87A | p(P) | -0.219 | 10 | 42 | - | -1 | -1 | - | - | - | 31 |
| 88A | p(P) _p(Mo) | -0.215 | 2 | 31 | - | - | - | - | - | - | 51 |
| 89A | p(P) | -0.214 | 16 | 21 | 3 | 1 | 8 | - | - | - | 42 |
| 90A | p(Mo) | -0.203 | 1 | 66 | - | - | - | - | 2 | 9 | 13 |

Das errechnete UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 4-48 im Vergleich zu den UV/Vis-Spektren während der Reduktion von **6^{AN}_{dHpe}** in Anwesenheit von Phenol gezeigt. Die wichtigsten Übergänge sind in Tabelle 4-16 aufgelistet. Neben einer kaum sichtbaren Bande bei 719 nm (d_{xy}→d_{yz}_p_y(NHet)) und einem Übergang des ungepaarten Elektrons (d_{xz}→d_{yz}_p_y(NHet)), dem keine Intensität zugeschrieben wird, wird ein Übergang bei 526 nm errechnet. Diese Bande wurde in ähnlicher Intensität auch für den Komplex **6^{AN}_{dHpe}** errechnet; sie wird jedoch nicht durch den alten HOMO→LUMO-Übergang d_{xy}→d_{xz}_p_y(NHet) hervorgerufen, sondern durch einen CT-Übergang p_y(NHet)_d_{yz}_p(P)→d_{yz}_p_y(NHet). Dieser ist durch Beimischung eines d-Orbitals und aus Symmetriegründen wenig intensiv. Es werden weiterhin einige schwache LMCT-Banden und LF-Übergänge (d_{xz}→d_{x²-y²}_p(P), d_{xy}→d_{x²-y²}_p(P) und d_{xy}→d_{z²}_p(P)) im Bereich von 300-400 nm errechnet gefolgt von einem intensiven Übergang, der hauptsächlich einem Übergang p(P)_p(NHet)→d_{yz} zugeordnet werden kann.

Die intensiven Übergänge um 250 nm haben stark gemischte Charakter; der intensivste Übergang bei 258 nm ist hauptsächlich dem MLCT-Übergang ($d_{xy} \rightarrow p_y(\text{AN})$) zuzuordnen.

Tabelle 4-15. Beiträge der einzelnen beta-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <75B> bis <89B> im Modellkomplex **6c^{AN}_{ahp}**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie /a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | %H | % p(N) (NHEt) | % NHEt | % p(N) (AN) | % p(C) (AN) | %AN | %P |
|-----|--|---------------|---------|--------|----|---------------|--------|-------------|-------------|-----|----|
| 75B | p(P) d_{xy} | -0.551 | 27 | 27 | - | - | - | - | - | - | 39 |
| 76B | p(P) | -0.532 | 2 | 14 | - | - | - | 1 | 2 | 3 | 61 |
| 77B | $p_y(\text{P}) - p_y(\text{NHEt})$ | -0.523 | 5 | 13 | - | 26 | 40 | - | - | - | 32 |
| 78B | $p_y(\text{P}) - p_y(\text{NHEt})$ $d(\text{Mo})$ | -0.511 | 18 | 21 | - | 21 | 27 | - | 2 | 2 | 32 |
| 79B | d_{xy} | -0.445 | 84 | 84 | - | - | - | - | - | - | - |
| 80B | d_{xz} | -0.357 | 76 | 76 | 1 | - | 2 | - | 5 | 5 | 4 |
| 81B | $d_{yz} - p(\text{NHEt})$ | -0.327 | 59 | 59 | - | 20 | 20 | 1 | 6 | 7 | 2 |
| 82B | $d_{x^2-y^2}$ $p(\text{P})$ | -0.252 | 32 | 44 | - | 2 | 2 | - | - | - | 34 |
| 83B | $d_{z^2} - p(\text{P})$ | -0.247 | 40 | 46 | - | - | - | - | - | - | 37 |
| 84B | $p_x(\text{AN}) - p(\text{Mo})$ | -0.240 | 4 | 28 | - | - | - | 14 | 23 | 41 | 14 |
| 85B | $p_y(\text{AN})$ | -0.232 | 9 | 10 | - | 2 | 2 | 30 | 43 | 81 | |
| 86B | $p(\text{AN}) - p(\text{Mo})$ | -0.230 | 6 | 35 | 3 | - | 3 | 17 | 21 | 41 | 6 |
| 87B | $p(\text{Mo}) - p(\text{P})$ | -0.217 | 8 | 48 | - | - | - | -1 | - | 2 | 20 |
| 88B | $p(\text{P}) - p(\text{Mo})$ | -0.215 | - | 31 | - | - | - | - | - | - | 50 |
| 89B | $p(\text{P}) - p(\text{Mo})$ | -0.210 | 20 | 22 | 4 | 1 | 10 | - | - | - | 41 |

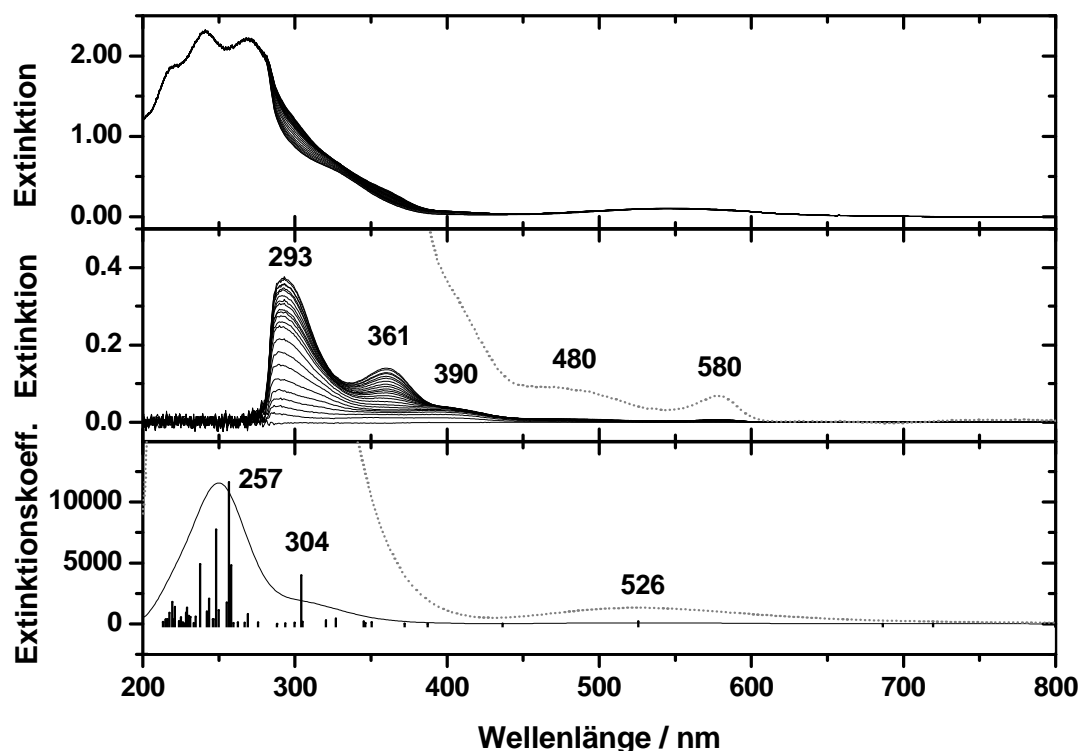


Abbildung 4-48. Vergleich der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in Anwesenheit von Phenol in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von $6\text{cAN}_{\text{dHpe}}$ (unten). Mitte: Alle aufgenommenen Spektren abzüglich des Anfangsspektrums. Gepunktete Linie: letztes Spektrum $\cdot 10$.

Tabelle 4-16. Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex $6\text{cAN}_{\text{dHpe}}$ durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|--------------|------------------|---|-------------------|
| 3 | 719 | 0.0001 | $d_{xy}<79A>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81A>$ | LF |
| 4 | 686 | 0.0000 | $d_{xz}<80A>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81A>$ | LF |
| 5 | 526 | 0.0016 | $p_y(\text{NHet})<78A>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81A>$ | LMCT |
| 6 | 437 | 0.0001 | $p(\text{P})_p_x(\text{NHet})<78B>\rightarrow d_{xz}<80B>$ | LMCT |
| 8 | 372 | 0.0001 | $p(\text{P})_p(\text{NHet})<77B>\rightarrow d_{xz}<80B>$ | LMCT |
| 9 | 350 | 0.0011 | $p(\text{P})<76B>\rightarrow d_{xz}<80B>$ $d_{xy}<79A>\rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})<82A>$ | LMCT |
| 10 | 346 | 0.0006 | $d_{xz}<80A>\rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})<82A>$ | LF |
| 11 | 345 | 0.0016 | $p(\text{P})<76B>\rightarrow d_{xz}<80B>$ $d_{xy}<79B>\rightarrow d_{z^2_p}(\text{P})<83B>$ | LMCT |
| 12 | 327 | 0.0036 | $d_{xy}<79A>\rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P})<82A>$ | LF |
| 13 | 320 | 0.0024 | $p(\text{P})_p(\text{NHet})<77A>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81A>$ | LMCT |
| 14 | 305 | 0.0014 | $d_{xy}<79A>\rightarrow d_{z^2_p}(\text{P})<83A>$ | LF |
| 15 | 304 | 0.0332 | $p(\text{P})_p(\text{NHet})<78B>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81B>$ | LMCT |
| 24 | 258 | 0.0402 | $d_{xz}<80A>\rightarrow p_y(\text{AN})<84A>$ $p(\text{P})_d_{xy}<75B>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81B>$ | MLCT |
| 25 | 257 | 0.0970 | $d_{xz}<80A>\rightarrow p_y(\text{AN})<84A>$ $p(\text{P})_p(\text{NHet})<77B>\rightarrow d_{yz_p_y}(\text{NHet})<81B>$ | MLCT |



Da es bei der Protonierung des einfach reduzierten Komplexes zu einem Austausch des *trans*-Liganden kommen kann (siehe Kapitel 4.2.5, Schema 4-13), wurde auch der Mo(III)-Phenolatokomplex **6c^{OPh}_{dHpe}** quantenchemisch untersucht. Die optimierte Struktur ist in Abbildung 4-38 dargestellt. Der Mo-O-C-Winkel beträgt 161°. Während der NHet-Ligand in der xz-Ebene liegt, nimmt der Phenolatligand die y-Ebene ein. Das MO-Schema ist in Abbildung 4-49 gezeigt; die Zusammensetzung der Molekülorbitale ist der Tabelle 4-17 und Tabelle 4-18 zu entnehmen. Das HOMO ist das einfach besetzte $d_{xz}p_x(OPh)$ -Orbital; das LUMO wird von einer Linearkombination aus d_{yz} - und $p_y(OPh)$ -Orbital gebildet. Es folgt das $d_{x^2-y^2}p(P)$ -Orbital, wohingegen das d_{z^2} -Orbital energetisch weit angehoben ist. Direkt unterhalb des d_{xy} -Orbitals liegen Linearkombinationen der Ligandenorbitale ($p_x(OPh)_d_{xz}$, $p_x(OPh)$ und $p_y(NHet)_p_y(OPh)_d_{yz}$).

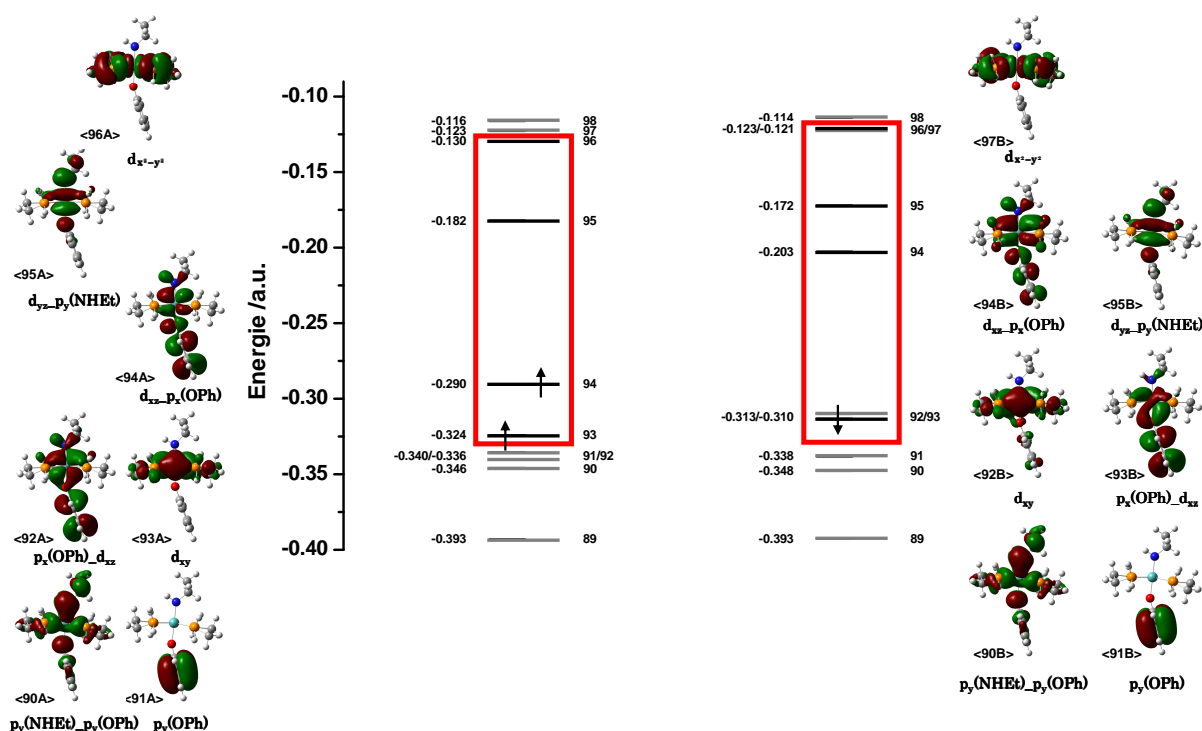


Abbildung 4-49. Schema der Molekülorbitale <89> bis <98> im Modellkomplex **6c^{OPh}_{dHpe}**. Es wurde das Funktional ub3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Tabelle 4-17. Beiträge der einzelnen alpha-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <89A> bis <98A> im Modellkomplex **6c^{O_{Ph}}_{dHp}**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NH ₂ Et) | % NH ₂ Et | % p(O) (O _{Ph}) | %O _{Ph} | %P |
|-----|---|------------------|------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------|----|
| 89A | p(P)_p(NH ₂ Et) | -0.393 | 13 | 17 | 18 | 23 | 7 | 7 | 33 |
| 90A | p _y (NH ₂ Et)_p(O _{Ph}) | -0.346 | 9 | 9 | 35 | 41 | 21 | 24 | 13 |
| 91A | p(O _{Ph}) | -0.340 | | - | - | - | - | 99 | - |
| 92A | p(O _{Ph})_d _{xz} | -0.336 | 46 | 46 | 1 | 1 | 1 | 45 | - |
| 93A | d _{xy} | -0.324 | 84 | 84 | - | - | - | - | - |
| 94A | d _{xz} _p(O _{Ph}) | -0.290 | 34 | 34 | - | - | 19 | 60 | - |
| 95A | d _{yz} _p _y (NH ₂ Et) | -0.182 | 60 | 60 | 23 | 24 | 6 | 6 | - |
| 96A | d _{x²-y²} _p(P) | -0.130 | 46 | 46 | - | - | - | - | 44 |
| 97A | p(Mo) | -0.123 | - | 64 | - | 2 | - | - | 10 |
| 98A | p(P)_p(Mo) | -0.116 | 4 | 18 | - | - | - | - | 45 |

Tabelle 4-18. Beiträge der einzelnen beta-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <89B> bis <98B> im Modellkomplex **6c^{O_{Ph}}_{dHp}**. Die Werte wurden durch unrestricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NH ₂ Et) | % NH ₂ Et | % p(O) (O _{Ph}) | %O _{Ph} | %P |
|-----|---|------------------|------------|-----------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------|----|
| 89B | p(P)_p(NH ₂ Et) | -0.393 | 14 | 17 | 22 | 31 | 10 | 13 | 25 |
| 90B | p _y (NH ₂ Et)_p(O _{Ph}) | -0.348 | 4 | 4 | 36 | 43 | 22 | 24 | 18 |
| 91B | p(O _{Ph}) | -0.338 | | - | - | - | - | 98 | - |
| 92B | d _{xy} | -0.313 | 79 | 79 | - | - | - | - | - |
| 93B | p(O _{Ph})_d _{xz} | -0.310 | 16 | 16 | - | - | 11 | 77 | - |
| 94B | d _{xz} _p(O _{Ph}) | -0.203 | 63 | 63 | - | 1 | 11 | 21 | - |
| 95B | d _{yz} _p _y (NH ₂ Et) | -0.172 | 64 | 64 | 18 | 19 | 7 | 7 | - |
| 96B | d _{x²-y²} _p(P) | -0.123 | 2 | 64 | - | 2 | - | - | 10 |
| 97B | p(Mo)_p(P) | -0.121 | 45 | 49 | - | - | - | - | 40 |
| 98B | p(P)_p(Mo) | -0.114 | 3 | 14 | - | 1 | - | - | 47 |

Die optischen Übergangsenergien des **6c^{O_{Ph}}_{dHpe}**-Komplexes sind in Tabelle 4-19 zu sehen, das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 4-50 zusammen mit den UV/Vis-Spektren während der Reduktion von **6^{AN}_{depe}** in Anwesenheit von Phenol gezeigt. Auffällig ist ein intensiver LMCT-Übergang aus dem p_x(O_{Ph})_d_{xz}-Orbital in das darüberliegende d_{xz}_p_x(O_{Ph})-Orbital bei 581 nm. Erste Testrechnungen mit einem erweiterten Komplexmodell **6c^{O_{Ph}}_{dmpe}**, welches Methylgruppen anstelle der PH-Protonen trägt ergaben, dass der Phenylring nicht zwangsläufig in der yz-Ebene liegt, wie für den **6c^{O_{Ph}}_{dHpe}**-Komplexes ermittelt. Der Komplex mit O_{Ph}-Ligand in der xz-Ebene weist die gleiche Energie auf wie der mit O_{Ph_y}-Ligand. Ersterer zeigt jedoch eine um den Faktor 10 geringere p(O_{Ph})→d_{xy}-Bande. Weiterhin werden intensive LMCT-Banden im Bereich zwischen 300 und 400 nm errechnet, deren Wellenfunktionen jedoch stark gemischt sind. Die könnte darauf hindeuten, dass für die Wiedergabe des Spektrums in diesem Bereich die

Alkyl Liganden ausschlaggebend sind. Detaillierter Rechnungen mit Ausweitung des Komplexmodells sind hier erforderlich. Diese benötigen jedoch eine höhere Rechenleistung/-zeit und führen zu einer komplizierteren Betrachtung des Systems.

Tabelle 4-19 Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex **6c^{OPh}_{dHpe}** durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|--------------|------------------|---|-------------------|
| 3 | 749 | 0.0000 | $d_{xy}<92B>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95B>$ | LF |
| 4 | 581 | 0.1192 | $p(OPh)_d_{xz}<93B>\rightarrow d_{xz_p}(OPh)<94B>$ | LMCT |
| 5 | 559 | 0.0000 | $d_{xy}<93A>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95A>$ | LF |
| 6 | 513 | 0.0019 | $p_y(NHEt)_p(OPh)<90A>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95A>$ | LMCT |
| 7 | 461 | 0.0003 | $p_y(NHEt)_p(OPh)<90B>\rightarrow d_{xz_p}(OPh)<94B>$ | LMCT |
| 8 | 450 | 0.0005 | $d_{xy}<93B>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95B>$ | LF |
| 9 | 419 | 0.0011 | $p(OPh)<91B>\rightarrow d_{xz_p}(OPh)<94B>$ | LMCT |
| 10 | 414 | 0.0001 | $d_{xz_p}(OPh)<94A>\rightarrow d_{x^2-y^2_p}(P)<96A>$ | LF |
| 11 | 407 | 0.0022 | $p(OPh)_d_{xz}<92A>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95A>$ | LMCT |
| 14 | 335 | 0.0030 | $p(OPh)<91A>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95A>$ | LMCT |
| 16 | 326 | 0.0045 | $d_{xz_p}(OPh)<94A>\rightarrow p(P)_p(Mo)<98A>$ | MLCT |
| 21 | 302 | 0.1055 | $p(P)_p(NHEt)<89A>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95A>$ | LMCT |
| 24 | 294 | 0.0874 | $p(P)_p(NHEt)<89B>\rightarrow d_{yz_py}(NHEt)<95B>$ | LMCT |
| 27 | 284 | 0.1124 | $p(P)_p(OPh)<88B>\rightarrow d_{xz_p}(OPh)<94B>$ | LMCT |

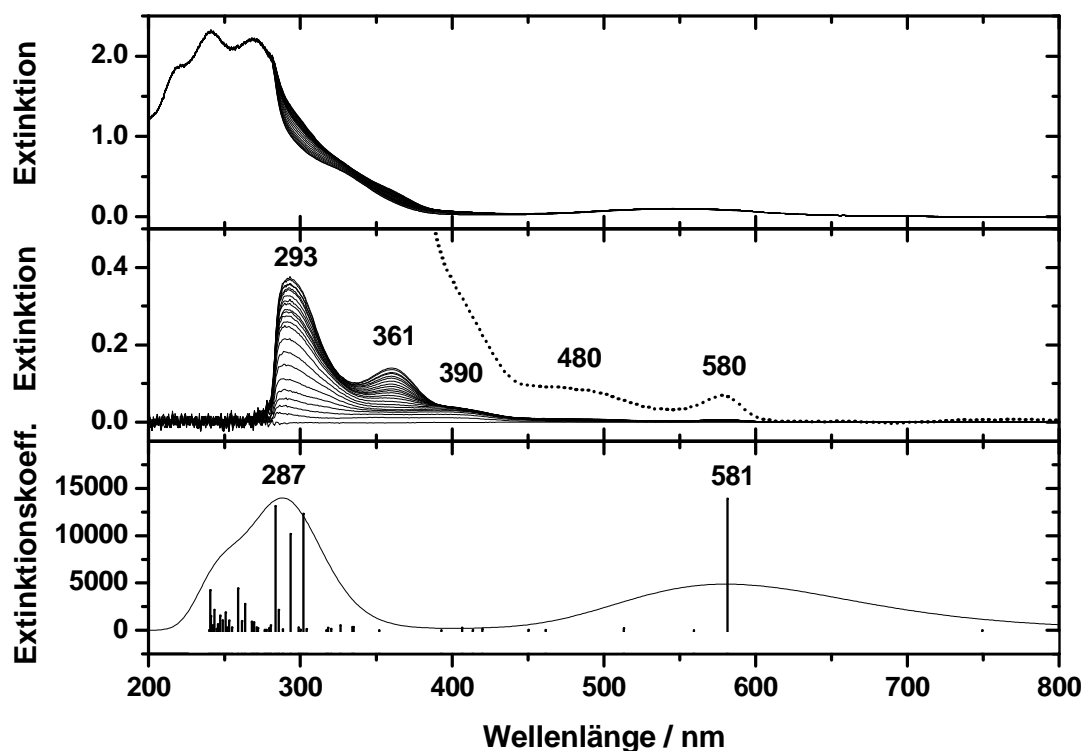


Abbildung 4-50. Vergleich der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von **6AN_{depe}** in Anwesenheit von Phenol in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von **6c^{OPh}_{dHpe}** (unten). Mitte: Alle Spektren abzüglich des Anfangsspektrums. Gepunktete Linie: letztes Spektrum $\cdot 10$.



Wie in Kapitel 4.2.5 diskutiert, ist nach Protonierung der einfach reduzierten protonierten Spezies eine Reduktion um ein weiteres Elektron möglich, so dass auch quantenchemische Rechnungen zu den entsprechenden Mo(II)-Komplexen von Interesse sind. Für den Triplett-Komplex $[Mo(AN)(NHEt)(PH_2CH_2CH_2PH_2)_2]^+$ (8^{AN}_{dHpe}) wurde eine höhere Energie errechnet als für den diamagnetischen Singulett-Komplex, deshalb wurden alle Rechnungen für den Singulett-Komplex durchgeführt. Die optimierte Struktur des Komplexes 8^{AN}_{dHpe} entspricht in etwa der des Mo(III)-Komplexes ($6c^{AN}_{dHpe}$), wie Abbildung 4-38 zu sehen ist. Auch das MO-Schema im HOMO/LUMO-Bereich (siehe Abbildung 4-51) ist vergleichbar, das $d_{x^2-y^2}$ -p(P)-Orbital ist jedoch deutlich angehoben.

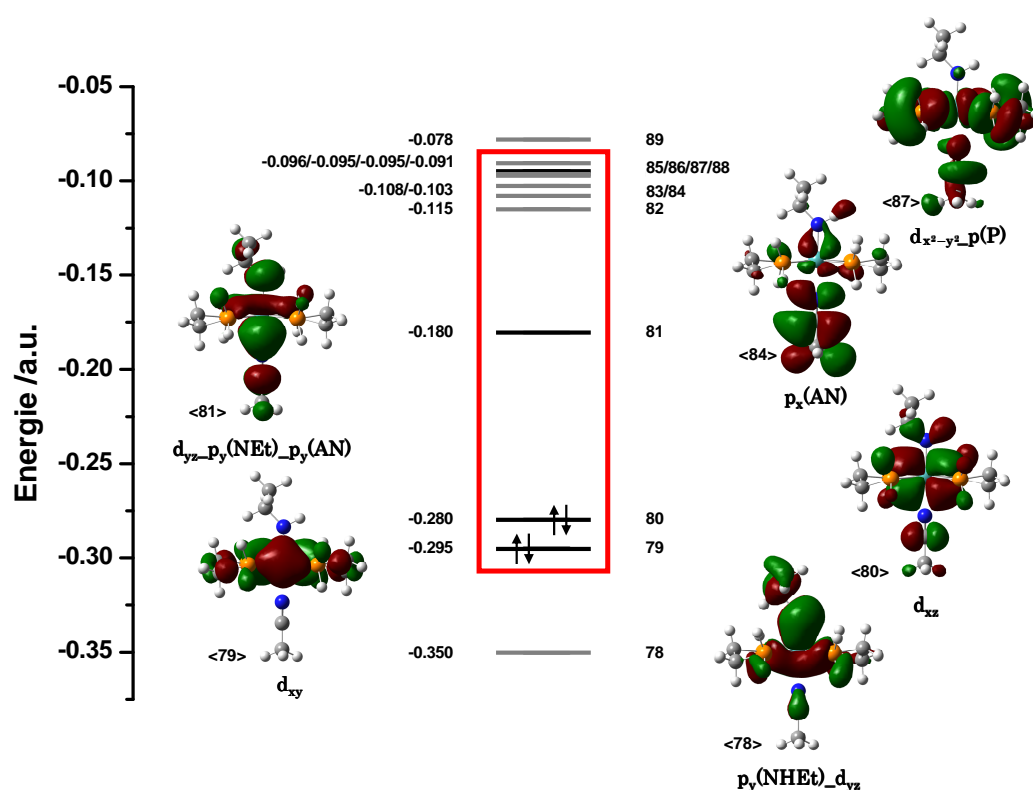


Abbildung 4-51. Schema der Molekülorbitale <78> bis <89> im Modellkomplex 8^{AN}_{dHpe} . Es wurde das Funktional b3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Das errechnete optische Spektrum weist jedoch erhebliche Unterschiede auf: im Bereich zwischen 800 und 350 nm ist nur ein Übergang bei 749 nm mit minimaler Intensität zu sehen. Erst bei Wellenlängen unterhalb von 350 nm sind Absorptionslinien zu sehen. Diese weisen einen hohen Mischungsgrad auf und können nicht eindeutig elektronischen Übergängen zugeordnet werden. Im

Bereich um 300 nm werden jedoch hauptsächlich MLCT-Banden errechnet. Die MO-Zusammensetzungen sind in Tabelle 4-20 aufgelistet, die errechneten optischen Übergänge sind der Tabelle 4-21 zu entnehmen. Das theoretische UV/Vis-Spektrum ist in Abbildung 4-52 gezeigt.

Tabelle 4-20. Beiträge der einzelnen beta-Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <78> bis <89> im Modellkomplex 8^{AN}_{dHp} . Die Werte wurden durch restricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NHEt) | % NHEt | % p(N) (AN) | % p(C) (AN) | %A N | %P |
|----|-----------------------------|------------------|------------|-----------|---------------------|-----------|-------------------|-------------------|---------|----|
| 78 | $p_y(\text{NHEt})-d_{yz}$ | -0.350 | 24 | 24 | 46 | 46 | - | 1 | 1 | 9 |
| 79 | d_{xy} | -0.295 | 79 | 79 | - | - | - | - | - | 5 |
| 80 | d_{xz} | -0.280 | 78 | 78 | - | - | - | 5 | 5 | - |
| 81 | $d_{yz}-p_y(\text{NHEt})$ | -0.180 | 52 | 53 | 21 | 21 | 3 | 10 | 14 | - |
| 82 | $p(\text{Mo})$ | -0.115 | - | 65 | - | - | 2 | 5 | 7 | 2 |
| 83 | $p(\text{P})$ | -0.108 | 4 | 15 | 3 | 3 | - | 4 | 4 | 42 |
| 84 | $p(\text{AN})$ | -0.103 | 4 | 22 | - | - | 27 | 34 | 70 | 1 |
| 85 | $p(\text{Mo})-p(\text{AN})$ | -0.096 | 8 | 68 | - | - | 9 | 10 | 28 | -5 |
| 86 | $p(\text{AN})-p(\text{Mo})$ | -0.095 | 18 | 35 | 2 | 2 | 17 | 22 | 48 | 8 |
| 87 | $d_{x^2-y^2}-p(\text{P})$ | -0.095 | 32 | 51 | - | - | 2 | 2 | 7 | 30 |
| 88 | $p(\text{Mo})$ | -0.091 | - | 72 | - | - | 4 | 3 | 7 | 3 |
| 89 | $p(\text{Mo})$ | -0.078 | 7 | 65 | 2 | 2 | - | - | - | 5 |

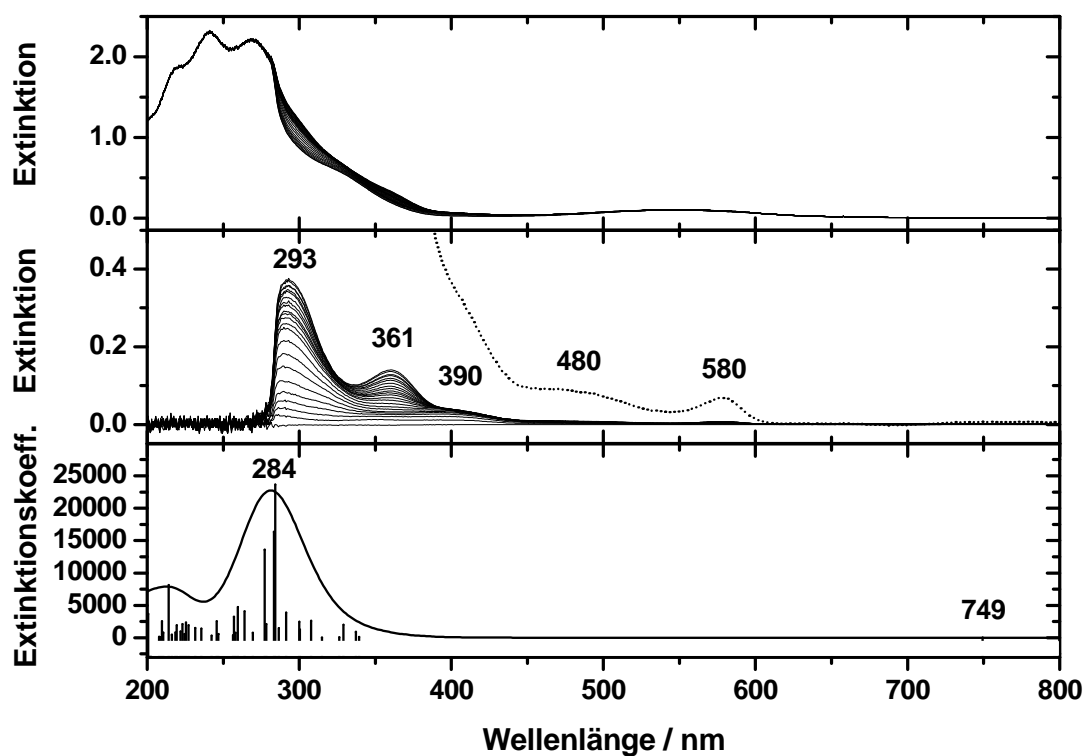


Abbildung 4-52. Vergleich der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6^{AN}_{depe} in Anwesenheit von Phenol in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von 8^{AN}_{dHp} (unten). Mitte: Alle Spektren abzüglich des Anfangsspektrums. Gepunktete Linie: letztes Spektrum $\cdot 10$.

Tabelle 4-21 Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex 8^{AN}_{dHpe} durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|-----------------|------------------|---|----------------------|
| 2 | 749 | 0.0001 | $d_{xy}<79>\rightarrow d_{yz_p_y}(NHet)<81>$ | LF |
| 4 | 337 | 0.0072 | $d_{xz}<80>\rightarrow p(Mo)<82>$ | |
| 5 | 329 | 0.0162 | $d_{xz}<80>\rightarrow p(P)<83>$ | MLCT |
| 8 | 308 | 0.0210 | $d_{xy}<79>\rightarrow p(P)<83>$ | MLCT |
| 9 | 300 | 0.0102 | $d_{xz}<80>\rightarrow p(AN)<84>$ | MLCT |
| 10 | 300 | 0.0198 | $d_{xy}<79>\rightarrow p(Mo)<82>$ | |
| 11 | 291 | 0.0313 | $d_{xz}<80>\rightarrow p(Mo_p(AN)<85>$ | |
| 12 | 286 | 0.0118 | $p(P_p(NHET)<77A>\rightarrow d_{yz_p_y}(NHet)<81A>$ | LMCT |
| 13 | 284 | 0.1892 | $d_{xz}<80>\rightarrow p(AN)<84>$ | MLCT |
| | | | ... | |
| 14 | 283 | 0.1309 | $d_{xy}<79>\rightarrow p(AN)<84>$ | MLCT |
| 16 | 277 | 0.1088 | $d_{xz}<80A>\rightarrow p(Mo)<89>$ | |
| | | | ... | |

[Mo(OPh)(NHet)(PH₂CH₂CH₂PH₂)₂] (8^{OPh}_{dHpe})

Da bei der Reduktion von 6^{AN}_{depe} in Anwesenheit von Phenol auch die Entstehung von [Mo(OPh)(NHet)(depe)₂] (8^{OPh}_{depe}) möglich ist, wurde auch für den Modellkomplex 8^{OPh}_{dHpe} die elektronische Struktur mit optischem Spektrum ermittelt. Das MO-Schema ist in Abbildung 4-53 aufgetragen; die Beiträge der verschiedenen Atomorbitale zu den Molekülorbitalen sind der Tabelle 4-22 zu entnehmen. Der Abstand zwischen d_{xy} - und d_{xz} -Orbital ist deutlich größer als im entsprechenden Acetonitrilkomplex (8^{AN}_{dHpe}) wie auch im MO-Schema der Mo(III)-Komplexe $6c^{OPh}_{depe}$ und $6c^{AN}_{dHpe}$ (siehe Abbildung 4-49 und Abbildung 4-47) zu sehen. Daraus kann geschlossen werden, dass die Reduktion der Phenolatspezies niedrigerer Potentiale bedarf als die Reduktion der Acetonitrilspezies.

Die optischen Übergangsenergien von 8^{OPh}_{dHpe} sind in Tabelle 4-23 zu dargestellt, das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 4-54 zusammen mit den UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6^{AN}_{depe} in Anwesenheit von Phenol gezeigt.

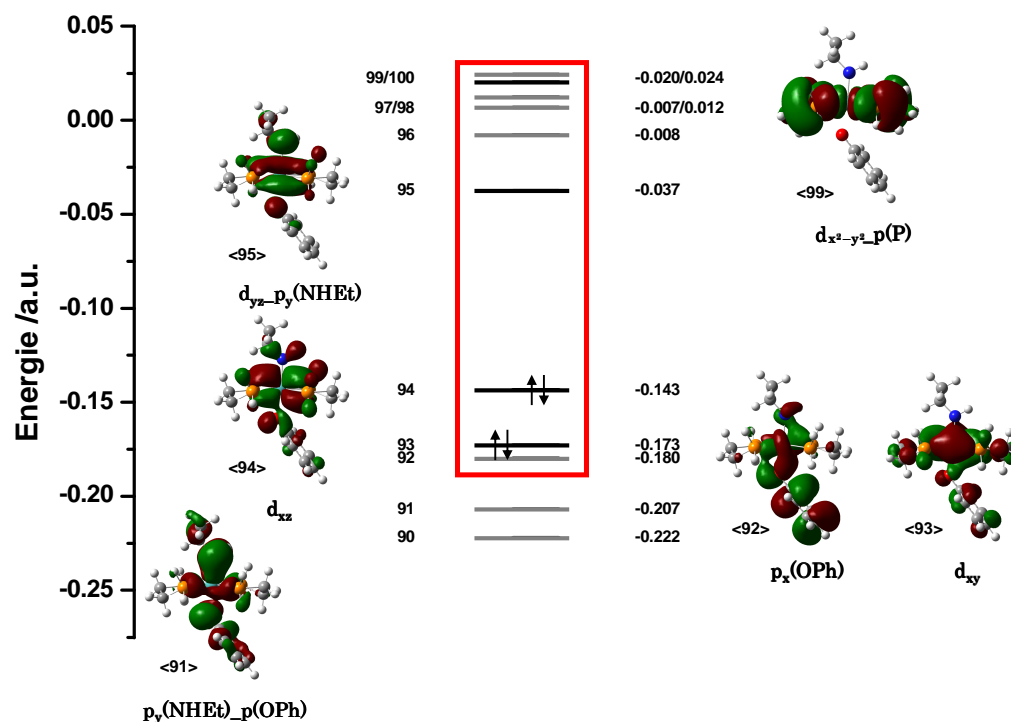


Abbildung 4-53. Schema der Molekülorbitale <90> bis <100> im Modellkomplex $8^{\text{OPh}}_{\text{dHPe}}$. Es wurde das Funktional b3lyp verwendet. Für die 28 Rumpfelektronen wurde ein Potential angenommen.

Tabelle 4-22. Beiträge der einzelnen Atomorbitale zu den Molekülorbitalen <91> bis <100> im Modellkomplex $8^{\text{OPh}}_{\text{dHPe}}$. Die Werte wurden durch restricted-DFT-Rechnungen erhalten.

| Nr. | Bezeichnung | Energie/ a.u. | % d(Mo) | % (Mo) | % p(N) (NHEt) | % NHEt | % p(O) (OPh) | %OPh | %P |
|-----|----------------------------------|------------------|------------|-----------|---------------------|-----------|--------------------|------|-----|
| 91 | $p_y(\text{NHEt})_p(\text{OPh})$ | -0.207 | 5 | 5 | 35 | 39 | 29 | 34 | 8 |
| 92 | $p(\text{OPh})$ | -0.180 | 12 | 12 | 2 | 2 | 18 | 78 | - |
| 93 | d_{xy} | -0.173 | 71 | 71 | - | - | 2 | 8 | 5 |
| 94 | d_{xz} | -0.143 | 75 | 75 | - | 1 | 5 | 5 | 1 |
| 95 | $d_{yz-p_y}(\text{NHEt})$ | -0.037 | 62 | 64 | 17 | 17 | 5 | 5 | 3 |
| 96 | $p(\text{Mo})$ | -0.008 | - | 88 | - | - | - | - | 1 |
| 97 | $p(\text{P})$ | 0.007 | 2 | 12 | - | - | - | 7 | 43 |
| 98 | $p(\text{P})_p(\text{Mo})$ | 0.012 | 98 | 98 | - | - | - | - | -14 |
| 99 | $d_{x^2-y^2}_p(\text{P})$ | 0.020 | 40 | 40 | - | - | - | - | 45 |
| 100 | $p(\text{Mo})_p(\text{OPh})$ | 0.024 | 1 | 43 | - | - | - | 41 | |

Dort sieht man einen Ligandenfeldübergang von sehr schwacher Intensität bei 583 nm aufgrund eines Ligandenfeldübergangs ($d_{xy} \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet})$), gefolgt von drei intensiveren Banden bei 424 nm ($d_{xz} \rightarrow p(\text{Mo})$), 408 nm (LMCT, $p(\text{OPh}) \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet})$) und 380 nm (MLCT, $d_{xz} \rightarrow p(\text{P})$). Die sich anschließende intensive Bande wird unter anderem von zwei Übergängen bei 322 nm ($d_{xy} \rightarrow p(\text{Mo})$) und einem LMCT-Übergang bei 297 nm $p_y(\text{NHet})_p(\text{OPh}) \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet})$ verursacht.

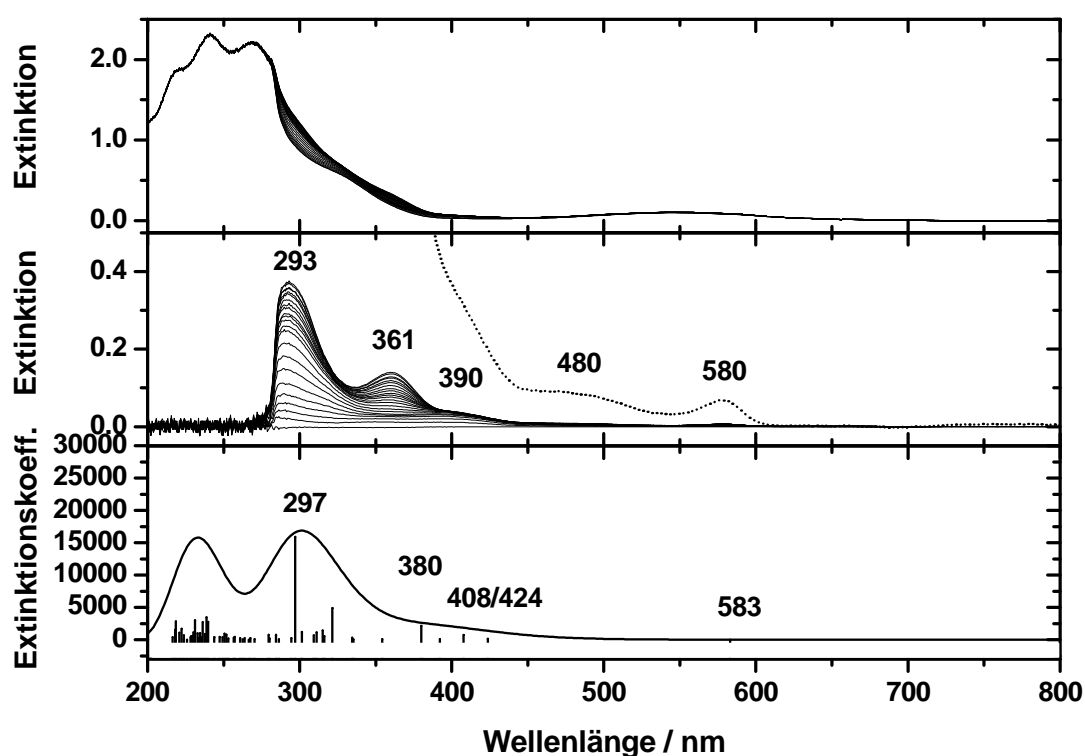


Abbildung 4-54. Vergleich der UV/Vis-Spektren während der Reduktion von 6AN_{depe} in Anwesenheit von Phenol in Acetonitril (oben) mit dem theoretisch ermittelten Spektrum von $8\text{OPh}_{\text{dHpe}}$ (unten). Mitte: Alle Spektren abzüglich des Anfangsspektrums. Gepunktete Linie: letztes Spektrum $\cdot 10$.

Tabelle 4-23 Theoretische Werte für optische Übergänge des Modellkomplex $8\text{OPh}_{\text{dHpe}}$ durch TDDFT-Rechnungen errechnet.

| Nr | Energie / nm | Oszillatorstärke | Übergänge | Art des Übergangs |
|----|--------------|------------------|---|-------------------|
| 2 | 583 | 0.0002 | $d_{xy} \langle 93 \rangle \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet}) \langle 95 \rangle$ | LF |
| 3 | 424 | 0.0028 | $d_{xz} \langle 94 \rangle \rightarrow p(\text{Mo}) \langle 96 \rangle$ | |
| 4 | 408 | 0.0125 | $p(\text{OPh}) \langle 92 \rangle \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet}) \langle 95 \rangle$ | LMCT |
| 5 | 392 | 0.0017 | $d_{xz} \langle 94 \rangle \rightarrow d_{x^2-y^2_p}(\text{P}) \langle 99 \rangle$ | LF |
| 6 | 380 | 0.0360 | $d_{xz} \langle 94 \rangle \rightarrow p(\text{P}) \langle 97 \rangle$ | MLCT |
| 7 | 354 | 0.0017 | $d_{xz} \langle 94 \rangle \rightarrow p(\text{P})_p(\text{Mo}) \langle 98 \rangle$ | MLCT |
| 10 | 322 | 0.0814 | $d_{xy} \langle 93 \rangle \rightarrow p(\text{Mo}) \langle 96 \rangle$ | |
| 16 | 297 | 0.2653 | $p_y(\text{NHet})_p(\text{OPh}) \langle 91 \rangle \rightarrow d_{yz_py}(\text{NHet}) \langle 95 \rangle$ | LMCT |

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Da die Interpretation der Ergebnisse des Kapitels 4 schon größten Teils im Kapitel 4.2 erfolgte, soll an dieser Stelle eine zusammenfassende Diskussion und Einordnung der Ergebnisse im Rahmen des Chatt-Zyklus erfolgen.

Vergleich der Redoxpotentiale der verschiedenen Mo(IV)-Komplexe des Chatt-Zyklus und ihrer reduzierten Mo(II)-Spezies

Die Alkylimidokomplexe des Chatt-Zyklus reagieren in der Regel analog zu den Alkylhydrazidokomplexen (siehe Abbildung 4-55). Beide verlieren bei Reduktion ihren *trans*-Liganden und nehmen insgesamt zwei Elektronen auf, so dass fünffach koordinierte Mo(II)-Intermediate entstehen. Dies bezieht sich nur auf solche Komplexe, die einen anionischen *trans*-Liganden besitzen, wie es anhand der elektrochemischen Untersuchungen an **6**^{AN}_{depe} gezeigt werden konnte (siehe Kapitel 4.2.5).

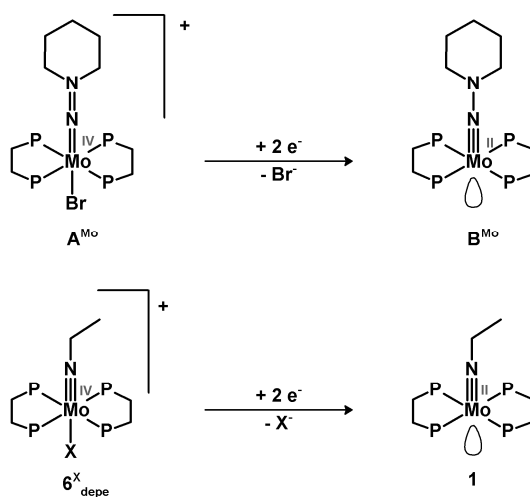


Abbildung 4-55. Reduktion verschiedener Mo(IV)-Intermediate des Chatt-Zyklus. Komplexe mit anionischen *trans*-Liganden (X = Cl⁻, Br⁻, OTf⁻ usw.) verlieren diesen durch eine Ein-Elektron-reduktion und werden sofort zum fünffach koordinierten Mo(II)-Komplex weiterreduziert.

Die Redoxpotentiale der in dieser Arbeit untersuchten Mo(IV)-Verbindungen ($[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]^+$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$), $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{depe})_2]^+$ ($\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$) und $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^+$ ($\mathbf{6}^{\text{OTf}_{\text{depe}}}$) sind in Tabelle 4-24 im Vergleich zu $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^{+[\text{78}]}$ abgebildet. Die dppe-Spezies sind aufgrund der ladungsstabilisierenden Eigenschaften der Phenylphosphinliganden etwas leichter zu reduzieren und die Potentialdifferenz zwischen Reduktions- und Oxidationswelle ist größer, als es bei den depe-Analoga mit ihren elektronenschiebenden Alkylphosphinen der Fall ist. Bei den dppe-Spezies ist der Hydrazidokomplex geringfügig leichter zu reduzieren als der Imidokomplex. Hier findet durch den (NNR_2) -Rest eine günstigere Elektronendichteverteilung statt als durch den Imidoliganden.

Tabelle 4-24. Reduktionspotentiale der Mo(IV)-Komplexe $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$, $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^{+[\text{78}]}$, $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ und $\mathbf{6}^{\text{OTf}_{\text{depe}}}$ und Oxidationspotentiale ihrer Reduktionsprodukte.

| Ligand | Mo(IV)-Verbindung | Red.-Potential / V | Ox.-Potential / V | Differenz |
|--------|---|--------------------|-------------------|-----------|
| dppe | $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{dppe}}}$ | -2.1 | -1.5 | 0.5-0.6 |
| | $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^{+[\text{78}]}$ | -2.2 | -1.5 | 0.6-0.7 |
| depe | $\mathbf{A}^{\text{Mo}_{\text{depe}}}$ | -2.4 | -2.0/-2.1 | 0.3-0.4 |
| | $\mathbf{6}^{\text{OTf}_{\text{depe}}}$ | -2.2 | -1.8 | 0.4 |
| | | | | |

Die reduzierten fünffach koordinierten Spezies werden bei etwa gleichen Potentialen oxidiert. Bei den depe-Komplexen wird der Dialkylhydrazidokomplex bei niedrigeren Potentialen reduziert, was vermutlich an dem wenig Elektronendichte donierenden Triflatliganden des Alkylimidokomplexes liegt. Doch auch die reduzierten fünffach koordinierten Spezies zeigen diese Tendenz deutlich. Bei depe-Komplexen sind also die Alkylimidospezies leichter zu reduzieren und die entstehenden Spezies sind schwerer zu reoxidieren als die Dialkylhydrazidospezies.

Ein Vergleich der Redoxpotentiale von $\mathbf{6}^{\text{OTf}_{\text{depe}}}$ und $[\text{Mo}(\text{AN})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^{2+}$ ($\mathbf{6}^{\text{AN}_{\text{depe}}}$) mit bereits bekannten Potentialen verschiedener Mo(IV)-Verbindungen^[74, 78] in Tabelle 4-25 zeigt, dass die Erniedrigung des Reduktionspotentials durch die Verwendung von Alkylphosphinen anstelle von Arylphosphinen durch den Effekt des *trans*-Liganden kompensiert werden kann. So sind die Potentiale von $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ und $\mathbf{6}^{\text{OTf}_{\text{depe}}}$ gleich, da der Triflatligand weniger Elektro-

nendichte doniert als der Chloridligand. Der *trans*-Ligand hat im Falle der Imidokomplexe $[\text{MoCl}(\text{N})(\text{dppe})_2]$ und $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{N})(\text{dppe})_2]^+$ großen Einfluss auf das Reduktionspotential, da sich die Gesamtladung des Komplexes ändert. Das Potential verschiebt sich von -1.5 V für den Acetonitrilkomplex auf < -2.4 V für den Chloridkomplex. Dieser Effekt ist für die Alkylimidokomplexe $\mathbf{6}^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ und $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ sehr viel kleiner, da wie schon erwähnt der Triflatligand sehr wenig Elektronendichte liefert. Erstaunlicher Weise ist der Effekt, dass sich das Reduktionspotential vom Ethylimido- ($[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$) zum Nitridokomplex ($[\text{MoCl}(\text{N})(\text{dppe})_2]$) erniedrigt, für die Acetonitrilverbindungen nicht zu finden. Der Ethylimidokomplex $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ wird bei -2.0 V reduziert, wohingegen der $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{N})(\text{dppe})_2]^+$ -Komplex bei weniger negativen Potentialen (-1.5 V) reduziert wird.

Tabelle 4-25. Reduktionspotentiale verschiedener Mo(IV)-Nitrido- und Imidokomplexe.

| Mo(IV)-Verbindung | Red.-Potential / V |
|--|--------------------|
| $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^{+ [106]}$ | -2.2 |
| $[\text{MoCl}(\text{NH})(\text{dppe})_2]^{+ [106]}$ | -2.09 |
| $[\text{MoCl}(\text{N})(\text{dppe})_2]^{[106]}$ | <-2.4 |
| $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{N})(\text{dppe})_2]^{+ [74]}$ | -1.5 |
| $\mathbf{6}^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ | -2.2 |
| $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ | -2.0 |

Reduktion von $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ und $\mathbf{6}^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$

Es konnte gezeigt werden, dass der untersuchte $\mathbf{6}^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ -Komplex bei Reduktion nicht das von Alias *et al.* für den $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ -Komplex postulierte Reaktionsschema durchläuft. Anders als *trans*-Halogenkomplexe wird durch Reduktion nicht die fünffachkoordinierte Mo(II)-Spezies erhalten, sondern die Reaktion bleibt auf der sechsfach koordinierten Mo(III)-Stufe stehen (siehe Abbildung 4-56). Dies konnte durch die Aufnahme von ESR-Spektren und coulometrischen Messungen bestätigt werden. Der Erhalt einer Mo(III)-Spezies ist auf die Eigenschaften des *trans*-Liganden Acetonitril zurückzuführen.

Wie durch DFT-Rechnungen gezeigt werden konnte, herrscht in $[\text{MoX}(\text{NEt})(\text{diphos})_2]^+$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{OTf}$) eine antibindende Wechselwirkung zwischen dem d_{xz} -Orbital und den p-Orbitalen des *trans*-Liganden. Wird dieses

Orbital durch eine Ein-Elektron-Reduktion besetzt, kommt es deshalb zu einer Abstoßung des *trans*-Liganden. Diese fünffach koordinierte Spezies ist schon bei weniger negativen Potentialen reduzierbar und wird so sofort zur Mo(II)-Verbindung weiter reduziert. Im Falle von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ besteht zwischen d_{xz} -Orbital und p_z -Orbital des Acetonitrils hingegen eine bindende Wechselwirkung (Rückbindung), so dass bei Reduktion der *trans*-Ligand nicht abgespalten wird. Im Mo(III)-Komplex bleibt die antibindende Wechselwirkung des d_{xz} -Orbitals mit dem NEt-Liganden trotz (leichter) Abwinkelung erhalten. Der Abstand zwischen d_{xy} - und d_{xz} -Orbital bleibt etwa gleich (DFT-restricted-open-Rechnungen: 3.8 V). Das aus den Cyclovoltammetriemessungen abgeleitete Reaktionsschema für $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ stimmt mit dem von $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ überein.

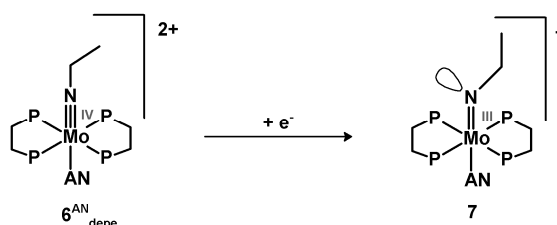


Abbildung 4-56. Der Komplex $[\text{Mo}(\text{AN})(\text{NEt})(\text{depe})_2]^{2+}$ (AN = Acetonitril) mit neutralem Lösungsmittelliganden bleibt bei der Reduktion sechsfach koordiniert und wird insgesamt nur um ein Elektron reduziert.

Bei der Reduktion von $6^{\text{AN}}_{\text{depe}}$ in Anwesenheit von Phenol wird im CV das Auftreten einer protonierten einfach geladenen Spezies beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, dass im HOMO d_{xz} des protonierten Mo(III)-Komplexes $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NHET})(\text{dppe})_2]^{2+}$ eine antibindende Wechselwirkung zwischen Molybdän und Acetonitril herrscht. Dadurch kann das Acetonitril vermutlich schnell gegen Phenolat ausgetauscht werden, wenn der Komplex nicht sofort weiter zur Mo(II)-Spezies- $[\text{Mo}(\text{NCCH}_3)(\text{NHET})(\text{dppe})_2]^+$ -reduziert wird. Diese Beobachtungen sind von besonderer Bedeutung vor dem Hintergrund, dass die Nitrogenase Ammoniak vermutlich durch alternierende Elektronen- und Protonenübertragungsschritte produziert. Somit ist die Ein-Elektron-Reduktion mit Übertragung eines Protons relevant für die Erforschung des Nitrogenasemechanismus, die Zwei-Elektronenreduktion unter Verlust des *trans*-Liganden jedoch ist mechanistisch ungewollt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Energien der HOMO→LUMO-Übergänge in den optischen Spektren der untersuchten Komplexe **6^{OTf}_{depe}** und **6^{AN}_{depe}** sind in Tabelle 4-26 im Vergleich zu den Energien der bekannten Imido- und Alkylimidoverbindungen ([Mo(N₃)(NH)(depe)₂]⁺,^[74] [Mo(NCCH₃)(NH)(dppe)₂]²⁺ und [MoCl(NEt)(dppe)₂]⁺^[106]) in gezeigt. Der Komplex **6^{AN}_{depe}** mit dem höchsten Reduktionspotential (-2.0 V) weist auch im UV/Vis-Spektrum die geringste HOMO→LUMO-Übergangsenergie auf (543 nm). In den Spektren der beiden einfach geladenen Komplexe [MoCl(NEt)(dppe)₂]⁺ und **6^{OTf}_{depe}**, welche ein annähernd gleiches Reduktionspotential (-2.2 V) besitzen, finden sich die HOMO→LUMO-Banden bei der fast gleichen Wellenlänge (λ = 510 u. 511 nm). Die Bandenlagen der beiden Imidokomplexe [Mo(N₃)(NH)(depe)₂]⁺ und [Mo(NCCH₃)(NH)(dppe)₂]²⁺ befinden sich spektral zwischen denen von **6^{OTf}_{depe}** und **6^{AN}_{depe}**.

Tabelle 4-26. Beobachtete Banden der HOMO→LUMO-Übergänge verschiedener Imido- und Alkylimidokomplexe.

| | λ _{HOMO→LUMO} /nm |
|---|----------------------------|
| [Mo(N ₃)(NH)(depe) ₂] ⁺ ^[74] | 518 |
| [Mo(NCCH ₃)(NH)(dppe) ₂] ²⁺ ^[106] | 525 |
| [MoCl(NEt)(dppe) ₂] ⁺ ^[106] | 510 |
| 6^{AN}_{depe} | 543 |
| 6^{OTf}_{depe} | 511 |

Es konnten zum ersten Mal die UV/Vis-Spektren eines reduzierten Imido-komplexes des Chatt-Zyklus gezeigt werden. Die durch Reduktion von **6^{AN}_{depe}** in einer UV/Vis-Spektroelektrode erzeugte Mo(III)-Spezies weist in ihrem optischen Spektrum drei neue intensive Banden zwischen 250 und 400 nm auf, von denen die kurzwelligste Bande durch die Absorptionssättigung unterhalb von 300 nm nicht mehr vollständig beobachtet werden kann. Bei extremer Vergrößerung lassen sich noch drei sehr schwache Banden zwischen 500 und 700 nm erkennen. TDDFT-Rechnungen bestätigen die Entstehung zusätzlicher MLCT-Banden unterhalb von 400 nm. Die Anwesenheit von Phenol unterdrückt die Bildung der intensiven CT-Banden, besonders die Bande bei 390 nm gewinnt während der Reduktion in Anwesenheit von Phenol kaum an Intensität. Zur Identifikation des UV/Spektrums der reduzierten protonierten Verbindung

könnten modifizierte Spektroelektrochemiemessungen und DFT-Rechnungen mit erweiterten Modellen notwendig sein. Besonders die Struktur der Phenolato-komplexe ist stark vom sterischen Anspruch der Phosphinliganden abhängig.

4.5 Ausblick

Durch die Untersuchungen zur Reduktion von Mo(IV)-Imidokomplexen des Chatt-Zyklus, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass neutrale *trans*-Liganden die isolierte Betrachtung der ein-Elektron-/ein-Proton-Übertragung möglich machen können. Die bislang untersuchten Spezies mit Halogenidliganden ließen ausschließlich die Beobachtung von um zwei Elektronen reduzierten Spezies zu. Dies ist in Hinblick auf die Untersuchung der durch die Nitrogenase katalysierten Reaktion von Bedeutung, welche vermutlich stets alternierende Reduktions- und Protonierungsschritte vollzieht. Die Synthese neuer geeigneter ünfzähliger Liganden ist weiterhin ein bedeutendes Gebiet für die Stickstofffixierung. Durch die Verwendung geeigneter Liganden könnte so mit den hier gewonnenen Erkenntnissen die Untersuchung jedes einzelnen Reduktions- und Protonierungsschritts des Stickstoffkomplexes gelingen, ohne dass es in einigen Schritten zur Abstossung des *trans*-Liganden und dadurch zur zwei-Elektronen-Reduktion kommt. Durch die Blockierung der *trans*-Position durch den Liganden könnten ebenfalls Austauschreaktionen, wie sie in Kapitel 4.2.5 beschrieben sind und die zu einer komplizierten Kinetik führen, verhindert werden.

Um einen direkten Vergleich der Ein-Elektron-Reduktion mit der Zwei-Elektronen-Reduktion zu ermöglichen, wäre zunächst die Synthese und Untersuchung des bislang unbekannten $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{depe})_2]^+$ -Komplexes erforderlich. Eine Umsetzung von $6^{\text{OTf}}_{\text{depe}}$ mit einem Chloridsalz sollte aufgrund der schwachen Triflatkoordination zu dieser Verbindung führen. Diese sollte wie $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]^+$ gegen Austauschreaktionen stabil sein, so dass Acetonitril als Lösungsmittel verwendet werden könnte. Somit könnte eine UV/Vis-Spektro-

lektrochemie dieses Komplexes durchgeführt werden. Dieser Komplex sollte bei Reduktion ebenfalls wie der $[\text{MoCl}(\text{NEt})(\text{dppe})_2]\text{Cl}$ -Komplex seinen *trans*-Liganen abstoßen und zur fünffach koordinierten Mo(II)-Spezies weiterreagieren. Somit könnte ein UV/Vis-spektroskopischer Vergleich der Mo(III)- mit der Mo(II)-Spezies gelingen. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen sind nur an depe-Komplexen sinnvoll, da im Spektrum der dppe-Komplexe eine Vielzahl von Charge-Transfer-Banden die Zuordnungen wesentlich erschweren.

5 Geräte und Methoden

Die für die Ergebnisse des Abschnitts 3.1.1 verwendeten Geräte und Methoden sind dem dort zu findenden Artikel zu entnehmen.

5.1 Synthesen und Probenvorbereitung

Alle beschriebenen Synthesen wurden unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Als Schutzgas wurde Argon 4.6 oder Stickstoff 5.0 verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit dem Reinheitsgrad pro analysis käuflich erworben, mit geeigneten Trocknungsmitteln (siehe unten) von Wasser befreit und unter Schutzgasatmosphäre (Argon 4.6) direkt vor Verwendung destilliert.

Tabelle 5-1. Für die Absolutierung von Lösungsmitteln verwendete Trocknungsmittel.

| Lösungsmittel | verwendetes Trocknungsmittel |
|---|------------------------------|
| Acetonitril, Benzol | CaH ₂ |
| <i>tert</i> -Butylmethylether, Diethylether, <i>n</i> -Hexan, THF | LiAlH ₄ |
| Methanol | Magnesium |
| Toluol | Natrium |

Die Probenvorbereitung aller Untersuchungsmethoden wurde in einer in einer Glovebox (Labmaster 130 der Firma M. Braun) unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

5.2 C-H-N-S-Elementaranalysen

Die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalte wurden mit einem C-H-N-S-Elementaranalysator Euro EA 3000 Serie der Firma Euro Vector durchgeführt. Die Verbrennung der Feststoffe erfolgte im Sauerstoffstrom in Zinntöpfchen.

5.3 IR-Spektroskopie

Die gezeigten MIR-Spektren wurden mit einem druckluftgespülten FT-MIR-Spektrometer GENESIS Typ I der Firma Mattson mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} aufgenommen. Die Messungen erfolgten an Kaliumbromid-Presslingen (Pressdruck 10 t/cm^2) in einem Wellenzahlenbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} .

5.4 FT-Raman-Spektroskopie

Die FT-Raman-Spektren wurde mit einem NIR-FT-Raman-Spektrometer IFS 66/CS mit Vorsatz FRA 106 der Firma Bruker Rheinstetten aufgenommen, das als Strahlungsquelle für die Anregung einen 350 mW -NdYAG-Laser der Firma Adlas Lübeck mit einer Wellenlänge von 1064 nm verwendet. Der Messbereich lag zwischen 20 und 3300 cm^{-1} und die Auflösung betrug 2 cm^{-1} . Die Proben wurden als Reinsubstanz in einem Probenhalter mit Saphirglasabdeckung und Gummidichtung gefüllt.

5.5 Resonanzraman-Spektroskopie

Das Resonanz-Raman-Spektrum von $\text{B}^{\text{Mo}}_{\text{depe}}$ wurde mit Hilfe eines XY-Vielkanal-Raman-Spektrometers mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Firma DILOR, Lille, Frankreich aufgenommen. Als Lichtquelle wurde ein Ar^+/Kr^+ -Laser der Firma Spectra Physics, Darmstadt mit Anregungswellenlängen im Bereich von 454.5 bis 647.1 nm verwendet. Die Auflösung lag zwischen 2.5 und 0.8 cm^{-1} abhängig von der Anregungswellenlänge. Die Proben wurden in Form von Kaliumbromid-Presslingen gemessen.

5.6 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker AVANCE 400 Puls Fourier-Transform-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden als Lösung in d3-Acetonitril oder d3-THF in J.-Young-NMR-Röhrchen mit gasdichten Teflonventil gemessen. Alle Messungen wurden bei $T = 300$ K durchgeführt. Messfrequenzen und -standards sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Tabelle 5-2. Frequenzen der für die NMR-Spektroskopie verwendeten Strahlung und Referenzierungsstandards.

| gemessener Kern | Frequenz / MHz | Standard |
|-----------------|----------------|---|
| ^1H | 400.13 | TMS |
| ^{13}C | 110.62 | TMS |
| ^{31}P | 161.975 | 85%-ige H_3PO_4 |
| ^{19}F | 376.475 | $\text{CF}(^{35}\text{Cl})_2(^{37}\text{Cl})$ |

5.7 ESR-Spektroskopie

X-Band-ESR-Spektren wurden mit einem Bruker EMX^{plus}-Spektrometer mit einer PremiumX-Mikrowellenbrücke und Standard-Hohlraumresonator (ER 4102 ST) aufgenommen. Für Messungen bei 4 K wurde ein Oxford-900 Cryostat und ITC-4 Temperaturregler verwendet. Die Proben wurden in Form von Acetonitrillösungen mittels Spritze in Quarzröhrchen (4 mm Durchmesser) gefüllt und sofort in einem Bad von flüssigem Stickstoff eingefroren und gelagert. Die Auswertung der gemessenen Spektren wurde mit Hilfe eines Bruker Xenon 1.0 software-Paket durchgeführt.

5.8 ESR-Spektroelektrochemie

Die ESR-Spektroelektrochemiemessungen wurden mit einem ESR-X-Band-Spektrometer (Bruker, EMX) mit ER 4131 VT-Thermostaten durchgeführt. Dafür wurde die Probe in einem NBu_4PF_6 -Acetonitril-Elektrolyt gelöst und in

einem Quarzröhrchen (4 mm Durchmesser) gefüllt. Eine Platinstab-Gegenelektrode und ein Platindraht (Arbeitselektrode) mit einem Labornetzgerät Monacor dps 202 wurden für die elektrochemische Umsetzung verwendet. Der Elektrodenaufbau ist in Kapitel 4.2.7 in Abbildung 4-35 dargestellt. Die elektrochemische Umsetzung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt und während dieser Zeit wurden ESR-Spektren aufgenommen ($T = 295\text{ K}$). Anschließend wurde die Probe in flüssigem Stickstoff eingefroren und es wurden bei 110 K Tieftemperaturspektren aufgenommen.

5.9 Elektrochemie

Alle elektrochemischen Untersuchungsmethoden wurden an einem EG&G PAR M273A-Potentiostaten durchgeführt. Gesteuert wurde der Aufbau mit der Powersuitesoftware. Für die Aufnahme von Cyclovoltammogrammen wurde eine Platin-Knopf-Arbeitselektrode, eine Platinstab-Gegenelektrode und eine Silberstab-Referenzelektrode oder eine Ag/Ag^+ -Referenzelektrode mit Salzbrücke verwendet. Als interner Standard diente das Halbstufenpotential von Ferrocenium-Ferrocen. Die Messung erfolgte unter Argonschutzgas.

Die coulometrische Umsetzung erfolgte mit einem Zellaufbau aus einem Platinnetz (Arbeitselektrode), einer Platinstab-Gegenelektrode und einer Ag/Ag^+ -Referenzelektrode mit Salzbrücke. Die Umsetzung erfolgte unter Argonschutzgas und unter Rühren. Zum Elektrodenaufbau der spektroelektrochemischen Untersuchungen siehe Kapitel 5.8 und 5.11.

5.10 UV/Vis-Spektroskopie

Die statische UV/Vis-Spektren wurden in Lösung oder als KBr-Pressling mit einem Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer der Firma Varian gemessen. Dabei handelt es sich um ein Zweistrahl-Referenzspektrometer mit einem Doppelmonochromator und einer Wellenlängenauflösung von $<0.05\text{ nm}$.

5.11 UV/Vis-Spektroelektrochemie

Für UV/Vis-spektroelektrochemischen Untersuchungen wurde eine selbstgebaute UV/Vis-OTTLE-Zelle verwendet. Diese besteht aus einer Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 mm mit Lösungsreservoir, in das die Elektroden platziert werden. Das Elektroden-Setup besteht aus einem Platinnetz (Arbeitselektrode), einer Platinstabelektrode (Gegenelektrode) und einer Ag/Ag⁺-Referenzelektrode. Durch einen Teflonschlauch wurde die Zelle mit Argon-Schutzgas gespült. Der Zellaufbau ist in Kapitel 4.2.6 in der Abbildung 4-28 dargestellt. Es wurde ein EG&G PAR M273A-Potentiostat mit der Powersuitesoftware verwendet

Elektrochemische Umsetzung der Probe und Spektrenaufnahme geschahen in einem Elektrolyten bestehend aus einer 0.1 M Lösung NBu₄PF₆ in Acetonitril. Zur Aufnahme der UV/Vis-Spektren während der Reduktion wurde ein UV/Vis-Spektralphotometer Specord100 der Firma Analytik Jena verwendet. Der Wellenlängenbereich beträgt 190 - 1020 nm mit einer Reproduzierbarkeit von ± 0.05 nm. Die Abweichung betrug ± 2 nm, im Wellenlängenbereich von 270 - 650 nm ± 1 nm.

5.12 UV/Vis-stopped-flow-Messungen

Zur kinetischen Untersuchung der Reaktion des Komplexes **B^{Mo}_{dppe}** mit HNet₄BPh₄ wurde eine stopped-flow-Apparatur des Typs μ SFM-20 kombiniert mit einem Kältesystem (Huber CC90-Kryostat) verwendet; die Reaktion wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie mit einem J & M TIDAS-High-Speed-Diodenzeilen-Spektrometer beobachtet. Die optische Weglänge betrug 1 cm. Dabei wurde eine Deuterium- und Wolframlampe mit einer Bandbreite von 200-1015 nm verwendet. Für die Datenverarbeitung wurde die Bio-Kine Software Version 4.23 und das Programm Specfit/32TM genutzt.

5.13 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristallstrukturdaten wurden mit einem Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE gemessen. Bei der Strahlung handelt es sich um Mo(K α)-Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Es wurde ein Graphit-Monochromator verwendet.

Die Strukturlösung erfolgte mit Hilfe des Programms SHELXS-97 die Strukturverfeinerung wurde mit SHELXL-97 gegen F² vorgenommen.^[111] Alle nicht-H-Atome, mit Ausnahme der fehlgeordneten wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert.

5.14 Quantenchemische Rechnungen

Für alle DFT-Rechnungen wurde das Programmpaket Gaussian09^[122] mit Beckes drei Parameter Hybrid Funktional und dem Korrelationsfunktional von Lee, Yang und Parr (B3LYP) verwendet.^[112] Als Basissatz wurde für Molybdän und Phosphor Lan2DZ verwendet, der die Dunning/Huzinaga Basisfunktionen (D95) für die erste Übergangsmetallreihe^[113] und effektive Kernpotentiale (Los Alamos) plus DZ-Funktionen für alle anderen Atome enthält.^[114-116] Für alle anderen Atome wurde der Basissatz 6-31g* verwendet.^[117] Die Ladung der natürlichen Populationsanalyse (NPA) wurde mit dem NBO-Formalismus (natural bond orbital formalism) analysiert.^[118-121] Alle Strukturen wurden optimiert, die Frequenzrechnungen zeigten keine negativen Frequenzen. Die Energien für optische Übergänge wurden mit TDDFT-Rechnungen ermittelt.

Die diamagnetischen Modelle wurden spin-restricted, die paramagnetischen Modelle wurden unrestricted gerechnet. Die Darstellung der Strukturen und Wellenfunktionen erfolgte mit GAUSS VIEW.

6 Literaturverzeichnis

- (1) Hollemann, A. F.; Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Auflage ed.; Walter de Gruyter Verlag & Co.: Berlin - New York 1984, 1995.
- (2) Bazhenova, T. A.; Shilov, A. E., *Coordination Chemistry Reviews* **1995**, *144*, 69-145.
- (3) Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. R.; Vorosmarty, C. J., *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153-226.
- (4) Ertl, G., *Akademie-Journal* **2003**, 14-18.
- (5) Ertl, G.; Huber, M.; Lee, S. B.; Paal, Z.; Weiss, M., *Applied Surface Science* **1981**, *8*, 373-386.
- (6) Hinnemann, B.; Norskov, J. K., *Topics in Catalysis* **2006**, *37*, 55-70.
- (7) Pickett, C. J.; Talarmin, J., *Nature* **1985**, *317*, 652-653.
- (8) Klatt, K.; Stephan, G.; Peters, G.; Tuzek, F., *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 6541-6550.
- (9) Stephan, G.; Nather, C.; Tuzek, F., *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2008**, *64*, M629-U241.
- (10) Stephan, G. C.; Nather, C.; Sivasankar, C.; Tuzek, F., *Inorganica Chimica Acta* **2008**, *361*, 1008-1019.
- (11) Stephan, G. C.; Peters, G.; Lehnert, N.; Habeck, C. M.; Nather, C.; Tuzek, F., *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **2005**, *83*, 385-402.
- (12) George, T. A.; Ma, L.; Shailh, S. N.; Tisdale, R. C.; Zubietta, J., *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 4789-4796.
- (13) Pickett, C. J.; Leigh, G. J., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1981**, 1033-1035.
- (14) Gruber, N.; Galloway, J. N., *Nature* **2008**, *451*, 293-296.
- (15) Gruber, N., The Marine Nitrogen Cycle: Overview and Challenges. In *Nitrogen in the Marine Environment*, 2nd ed.; D. G. Capone, D. A. B., M. R. Mulholland, and E. J. Carpenter, Ed. 2008.
- (16) Heintz, A.; Guido, A. R., in *Chemie und Umwelt* of (1996); Vieweg; Braunschweig; Wiesbaden.
- (17) Navarro-Gonzalez, R.; McKay, C. P.; Mvondo, D. N., *Nature* **2001**, *412*, 61-64.
- (18) Dörr, M.; Kässbohrer, J.; Grunert, R.; Kreisel, G.; Brand, W. A.; Werner, R. A.; Geilmann, H.; Apfel, C.; Robl, C.; Weigand, W., *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 1540-1543.
- (19) Burgess, B. K.; Lowe, D. J., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1996**, *96*, 2983-3011.
- (20) Einsle, O.; Tezcan, F. A.; Andrade, S. L. A.; Schmid, B.; Yoshida, M.; Howard, J. B.; Rees, D. C., *Science* **2002**, *297*, 1696-1700.

-
- (21) Kim, J. S.; Rees, D. C., *Nature* **1992**, *360*, 553-560.
- (22) Bolin, J. T.; Campobasso, N.; Muchmore, S. W.; Morgan, T. V.; Mortenson, L. E., *ACS Symposium Series* **1993**, *535*, 186-195.
- (23) Kim, J. S.; Rees, D. C., *Science* **1992**, *257*, 1677-1682.
- (24) Georgiadis, M. M.; Komiya, H.; Chakrabarti, P.; Woo, D.; Kornuc, J. J.; Rees, D. C., *Science* **1992**, *257*, 1653-1659.
- (25) Peters, J. W.; Stowell, M. H. B.; Soltis, S. M.; Finnegan, M. G.; Johnson, M. K.; Rees, D. C., *Biochemistry* **1997**, *36*, 1181-1187.
- (26) Schindelin, N.; Kisker, C.; Sehlessman, J. L.; Howard, J. B.; Rees, D. C., *Nature* **1997**, *387*, 370-376.
- (27) Gadkari, D.; Morsdorf, G.; Meyer, O., *Journal of Bacteriology* **1992**, *174*, 6840-6843.
- (28) Kaim, W.; Schwederski, B., *Bioanorganische Chemie - Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*. 3 ed.; Stuttgart Leipzig Wiesbaden, 2004.
- (29) Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., in: *Molybdenum Enzymes*; Spiro, T. G., Ed.; John Wiley, New York, **1985**.
- (30) Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F., *Biochemical Journal* **1984**, *224*, 877-886.
- (31) Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *Biochemical Journal* **1984**, *224*, 887-894.
- (32) Lowe, D. J.; Thorneley, R. N. F., *Biochemical Journal* **1984**, *224*, 895-901.
- (33) Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *Biochemical Journal* **1984**, *224*, 903-909.
- (34) Lovell, T.; Li, J.; Case, D. A.; Noodleman, L., *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2002**, *7*, 735-749.
- (35) Gagne, R. R.; Koval, C. A.; Lisensky, G. C., *Inorganic Chemistry* **1980**, *19*, 2854-2855.
- (36) Shah, V. K.; Brill, W. J., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1977**, *74*, 3249-3253.
- (37) Christiansen, J.; Goodwin, P. J.; Lanzilotta, W. N.; Seefeldt, L. C.; Dean, D. R., *Biochemistry* **1998**, *37*, 12611-12623.
- (38) Ribbe, M. W.; Hu, Y. L.; Guo, M. L.; Schmid, B.; Burgess, B. K., *Journal of Biological Chemistry* **2002**, *277*, 23469-23476.
- (39) Le Gall, T.; Ibrahim, S. K.; Gormal, C. A.; Smith, B. E.; Pickett, C. J., *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **1999**, 773-774.
- (40) Barney, B. M.; Lukoyanov, D.; Igarashi, R. Y.; Laryukhin, M.; Yang, T. C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C., *Biochemistry* **2009**, *48*, 9094-9102.
- (41) Barney, B. M.; McClead, J.; Lukoyanov, D.; Laryukhin, M.; Yang, T. C.; Dean, D. R.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C., *Biochemistry* **2007**, *46*, 6784-6794.
- (42) Thorneley, R. N. F.; Lowe, D. J., *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **1996**, *1*, 576-580.
- (43) Eady, R. R., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1996**, *96*, 3013-3030.
- (44) Rod, T. H.; Norskov, J. K., *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 12751-12763.
- (45) Siegbahn, P. E. M.; Westerberg, J.; Svensson, M.; Crabtree, R. H., *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 1615-1623.
- (46) Kastner, J.; Blochl, P. E., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2998-3006.

- (47) Dance, I., *Dalton Transactions* **2008**, 5977-5991.
- (48) Dance, I., *Dalton Transactions* **2008**, 5992-5998.
- (49) Dos Santos, P. C.; Igarashi, R. Y.; Lee, H. I.; Hoffman, B. M.; Seefeldt, L. C.; Dean, D. R., *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 208-214.
- (50) Hoffman, B. M.; Dean, D. R.; Seefeldt, L. C., *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 609-619.
- (51) Dance, I., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 1076-1088.
- (52) Allen, A. D.; Senoff, C. V., *Chem. Comm.* **1965**, 621-&.
- (53) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., *Science* **2003**, *301*, 76-78.
- (54) Schrock, R. R.; Glassman, T. E.; Vale, M. G.; Kol, M., *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1760-1772.
- (55) Schrock, R. R., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512-5522.
- (56) Ritleng, V.; Yandulov, D. V.; Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Davis, W. M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6150-6163.
- (57) Schrock, R. R., *Accounts of Chemical Research* **2005**, *38*, 955-962.
- (58) Weare, W. W.; Dai, X. L.; Byrnes, M. J.; Chin, J. M.; Schrock, R. R.; Muller, P., *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 17099-17106.
- (59) Weare, W. W.; Schrock, R. R.; Hock, A. S.; Muller, P., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 9185-9196.
- (60) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 6252-6253.
- (61) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 1103-1117.
- (62) Yandulov, D. V.; Schrock, R. R.; Rheingold, A. L.; Ceccarelli, C.; Davis, W. M., *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 796-813.
- (63) Robbins, J. L.; Edelstein, N.; Spencer, B.; Smart, J. C., *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 1882-1893.
- (64) Chatt, J.; Heath, G. A.; Richards, R. L., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1972**, 1010-&.
- (65) Lehnert, N.; Tuzek, F., *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 1659-1670.
- (66) Tuzek, F.; Horn, K. H.; Lehnert, N., *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *245*, 107-120.
- (67) Lehnert, N.; Wiesler, B. E.; Tuzek, F.; Hennige, A.; Sellmann, D., *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 8869-8878.
- (68) Galindo, A.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L.; Hughes, M.; Mason, J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 283-288.
- (69) Galindo, A.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Richards, R. L., *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1987**, 1815-1816.
- (70) Barclay, J. E.; Hills, A.; Hughes, D. L.; Leigh, G. J.; Macdonald, C. J.; Abubakar, M.; Mohdali, H., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 2503-2507.
- (71) Horn, K. H.; Lehnert, N.; Tuzek, F., *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 1076-1086.
- (72) Chatt, J.; Pearman, A. J.; Richards, R. L., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1977**, 1852-1860.
- (73) Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Mersmann, K.; Näther, C.; Peters, G.; Tuzek, F., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3016-3030.

-
- (74) Mersmann, K.; Hauser, A.; Lehnert, N.; Tuczek, F., *Inorganic Chemistry* **2006**, *45*, 5044-5056.
- (75) Mersmann, K.; Horn, K. H.; Böres, N.; Lehnert, N.; Studt, F.; Paulat, F.; Peters, G.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuczek, F., *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 3031-3045.
- (76) Eikey, R. A.; Abu-Omar, M. M., *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *243*, 83-124.
- (77) Wigley, D. E., Organoimido Complexes of the Transition-Metals. In *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 42, John Wiley & Sons Inc: New York, 1994; Vol. 42, pp 239-482.
- (78) Alias, Y.; Ibrahim, S. K.; Queiros, M. A.; Fonseca, A.; Talarmin, J.; Volant, F.; Pickett, C. J., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1997**, 4807-4815.
- (79) George, T. A.; Tisdale, R. C., *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107*, 5157-5159.
- (80) George, T. A.; Tisdale, R. C., *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 2909-2912.
- (81) Stephan, G. C.; Sivasankar, C.; Studt, F.; Tuczek, F., *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 644-652.
- (82) Henderson, R. A.; Leigh, G. J.; Pickett, C. J., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 425-430.
- (83) George T, A.; Busby David, C.; Iske S. D, A., Photochemistry of Bis(dinitrogen)bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]molybdenum. In *Inorganic and Organometallic Photochemistry*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1978; Vol. 168, pp 147-157.
- (84) Bossard, G. E.; Busby, D. C.; Chang, M.; George, T. A.; Iske, S. D. A., *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 1001-1008.
- (85) Lehnert, N.; Tuczek, F., *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 1671-1682.
- (86) Connelly, N. G.; Geiger, W. E., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1996**, *96*, 877-910.
- (87) Cugny, J.; Schmalte, H. W.; Fox, T.; Blacque, O.; Alfonso, M.; Berke, H., *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 540-552.
- (88) Hussain, W.; Leigh, G. J.; Ali, H. M.; Pickett, C. J.; Rankin, D. A., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1984**, 1703-1708.
- (89) Abubakar, M.; Hughes, D. L.; Leigh, G. J., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1988**, 2525-2534.
- (90) Filippou, A. C.; Schnakenburg, G.; Philippopoulos, A. I.; Weidemann, N., *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5979-5985.
- (91) Guns, M. F.; Claeys, E. G.; Vanderkelen, G. P., *Journal of Molecular Structure* **1980**, *65*, 3-17.
- (92) Dreher, A.; Mersmann, K.; Nather, C.; Ivanovic-Burmazovic, I.; van Eldik, R.; Tuczek, F., *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 2078-2093.
- (93) Sivasankar, C.; Bores, N.; Peters, G.; Habeck, C. M.; Studt, F.; Tuczek, F., *Organometallics* **2005**, *24*, 5393-5406.
- (94) Field, L. D.; Jones, N. G.; Turner, P., *Organometallics* **1998**, *17*, 2394-2398.
- (95) Sivasankar, C.; Tuczek, F., *Dalton Trans.* **2006**, 3396-3398.
- (96) Barbieri, A.; Montevecchi, P. C.; Nanni, D.; Navacchia, M. L., *Tetrahedron* **1996**, *52*, 13255-13264.
- (97) Anker, M. W.; Chatt, J.; Leigh, G. J.; Wedd, A. G., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1975**, 2639-2645.

- (98) Venkateswarlu, P., *Journal of Chemical Physics* **1951**, *19*, 293-298.
- (99) Horn, K. H. Der *end-on* terminale Reduktionsweg von Distickstoff und die Spaltung der N-N-Bindung: Spektroskopische und theoretische Untersuchungen. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 2004.
- (100) Huang, W. W.; Wheeler, R. A.; Frech, R., *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1994**, *50*, 985-996.
- (101) Wendsjo, A.; Lindgren, J.; Paluszkievicz, C., *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 1689-1693.
- (102) Bernson, A.; Lindgren, J., *Solid State Ionics* **1993**, *60*, 37-41.
- (103) Kakihana, M.; Schantz, S.; Torell, L. M., *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92*, 6271-6277.
- (104) Schantz, S., *Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6296-6306.
- (105) Huang, W. W.; Frech, R.; Wheeler, R. A., *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 100-110.
- (106) Mersmann, K. Die Reduktion von Distickstoff nach dem Chatt-Zyklus: Mechanismus der N-N-Bindungsspaltung und Reaktivität von Nitrido- und Imido-Komplexen. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel, 2006.
- (107) Mersmann, K.; Nather, C.; Tuczek, F., *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online* **2007**, *63*, M1476-U1362.
- (108) Hughes, D. L.; Lowe, D. J.; Mohammed, M. Y.; Pickett, C. J.; Pinhal, N. M., *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1990**, 2021-2027.
- (109) Dreuw, A.; Head-Gordon, M., *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4007-4016.
- (110) Dreuw, A.; Head-Gordon, M., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **2005**, *105*, 4009-4037.
- (111) Sheldrick, G. M. *SHELXS-97 and SHELXL-97: Program for the Solution and Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen: Göttingen, 1997.
- (112) Becke, A. D., *Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (113) Dunning, T. H., Jr.; Hay, P. J., *Modern Theoretical Chemistry*. Ed. H. F. Schaefer III (Plenum): New York, 1976.
- (114) Hay, P. J.; Wadt, W. R., *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 270-283.
- (115) Hay, P. J.; Wadt, W. R., *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 299-310.
- (116) Wadt, W. R.; Hay, P. J., *Journal of Chemical Physics* **1985**, *82*, 284-298.
- (117) Petersson, G. A.; Tensfeldt, T. G.; Montgomery, J. A., *Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 6091-6101.
- (118) Foster, J. P.; Weinhold, F., *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 7211-7218.
- (119) Rives, A. B.; Weinhold, F., *International Journal of Quantum Chemistry* **1980**, *17*, 201-209.
- (120) Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F., *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)* **1988**, *88*, 899-926.
- (121) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F., *Journal of Chemical Physics* **1985**, *83*, 735-746.
- (122) Frisch, M. J. T., G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.;

Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; *Gaussian 03*, Revision C.02; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------------------------|--------------------------------------|
| AN | Acetonitril |
| ATP | Adenosintriphosphat |
| BuLi | <i>n</i> -Butyllithium |
| CT | Charge-Transfer |
| CV | Cyclovoltammogramm |
| depe | 1,2-Bis(diethylphosphino)ethan |
| dppe | 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| Et | Ethyl- |
| Fc | Ferrocen |
| Fc ⁺ | Ferrocenium |
| HF-SCF | Hartree-Fock Self-Consistent Field |
| HNEt ₄ BPh ₄ | Triethylammoniumtetraphenylborat |
| HOMO | Highest occupied Orbital |
| LUMO | Lowest unoccupied Orbital |
| MO | Molekülorbital |
| NBu ₄ PF ₆ | Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat |
| NBu ₄ OTf | Tetrabutylammoniumtriflat |
| NEt ₃ | Triethylammin |
| NHE | Normalwasserstoffelektrode |
| OPh | Phenolat |
| OTf | Trifluormethylsulfonat |
| PEO _n | Polyethylenoxid |
| Ph | Phenyl- |
| PPO | Polypropylenoxid |
| THF | Tetrahydrofuran |

TMS

Tetramethylsilan

7.2 Kristallographischer Anhang

7.2.1 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{OTf})(\text{NEt})(\text{depe})_2]\text{OTf}$

Bemerkungen:

Alle Nicht-Wasserstoffatome außer den zwei fehlgeordneten Sauerstoffatomen des THF-Moleküls anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome der Alkylgruppen wurden in einer idealisierter Geometrie positioniert mit dem Reitermodell verfeinert. Zwei Kohlenstoffatome des THF-Moleküls sind fehlgeordnet und wurden mit einem Splitatom-Model verfeinert.

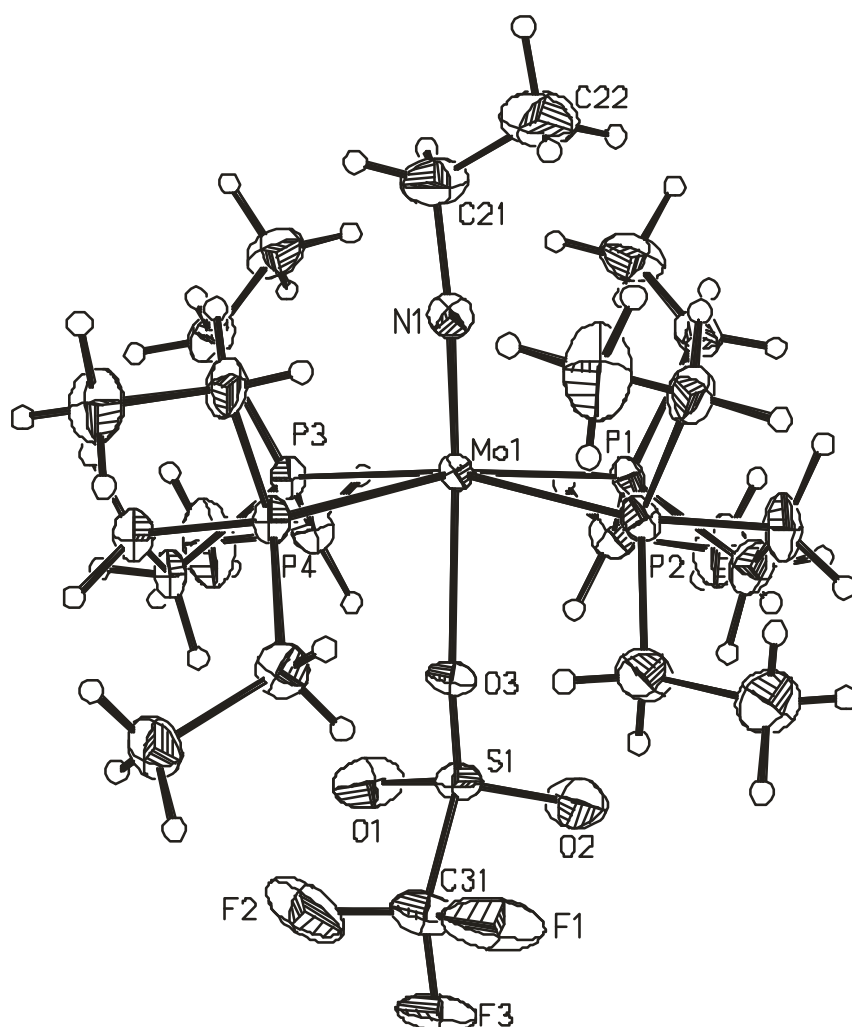


Tabelle 7.1-1. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|----------|----------|----------|-------|
| Mo(1) | 8619(1) | 5172(1) | 7368(1) | 14(1) |
| P(1) | 6566(1) | 6073(1) | 7071(1) | 17(1) |
| P(2) | 7031(1) | 4157(1) | 7933(1) | 19(1) |
| C(1) | 5547(5) | 5645(3) | 7928(4) | 31(1) |
| C(2) | 5423(5) | 4679(3) | 7795(5) | 33(1) |
| C(3) | 6578(5) | 7210(3) | 7331(4) | 28(1) |
| C(4) | 5260(6) | 7621(3) | 7314(6) | 49(2) |
| C(5) | 5490(5) | 5970(3) | 5732(3) | 30(1) |
| C(6) | 5900(6) | 6474(4) | 4893(4) | 48(1) |
| C(7) | 6539(5) | 3194(3) | 7141(5) | 33(1) |
| C(8) | 7581(7) | 2535(4) | 7202(7) | 62(2) |
| C(9) | 7416(5) | 3780(3) | 9313(4) | 36(1) |
| C(10) | 6430(6) | 3158(4) | 9595(4) | 45(1) |
| P(3) | 10264(1) | 6297(1) | 7218(1) | 17(1) |
| P(4) | 10735(1) | 4378(1) | 8087(1) | 18(1) |
| C(11) | 11767(4) | 6035(3) | 8227(3) | 20(1) |
| C(12) | 12125(4) | 5104(3) | 8117(3) | 23(1) |
| C(13) | 9971(4) | 7429(2) | 7405(3) | 24(1) |
| C(14) | 11143(6) | 8009(3) | 7466(7) | 61(2) |
| C(15) | 10822(5) | 6256(3) | 5979(4) | 30(1) |
| C(16) | 9889(6) | 6649(4) | 5022(4) | 40(1) |
| C(17) | 11033(5) | 3500(3) | 7246(4) | 29(1) |
| C(18) | 12347(5) | 3030(3) | 7591(5) | 38(1) |
| C(19) | 10958(5) | 3922(3) | 9429(4) | 29(1) |
| C(20) | 12351(5) | 3842(4) | 10131(4) | 40(1) |
| N(1) | 8423(4) | 4799(2) | 6104(3) | 24(1) |
| C(21) | 8371(6) | 4511(4) | 5026(4) | 45(1) |
| C(22) | 7282(8) | 3930(6) | 4632(6) | 79(3) |
| S(1) | 9041(1) | 6301(1) | 9878(1) | 23(1) |
| O(1) | 9944(5) | 6973(2) | 9835(3) | 45(1) |
| O(2) | 7763(4) | 6545(3) | 9977(3) | 57(1) |
| O(3) | 9017(3) | 5624(2) | 9086(2) | 22(1) |
| C(31) | 9772(6) | 5777(3) | 11123(4) | 36(1) |
| F(1) | 9178(4) | 5068(3) | 11256(2) | 71(1) |
| F(2) | 11026(4) | 5575(3) | 11173(3) | 65(1) |
| F(3) | 9767(4) | 6288(2) | 11936(2) | 49(1) |
| S(4) | 2826(1) | 4072(1) | 4870(1) | 24(1) |
| O(11) | 2769(4) | 4666(2) | 5705(3) | 37(1) |
| O(12) | 1940(4) | 3370(3) | 4762(3) | 53(1) |
| O(13) | 4138(4) | 3862(3) | 4801(3) | 52(1) |
| C(41) | 2193(6) | 4677(3) | 3667(4) | 37(1) |
| F(11) | 2142(4) | 4224(2) | 2793(2) | 55(1) |
| F(12) | 955(4) | 4931(3) | 3602(3) | 74(1) |
| F(13) | 2888(5) | 5368(2) | 3627(3) | 77(1) |
| O(21) | 5244(4) | 5116(3) | 450(3) | 55(1) |
| C(51) | 4869(7) | 5961(4) | 633(5) | 52(2) |
| C(52) | 5310(20) | 6151(19) | 1770(20) | 67(8) |
| C(53) | 5477(17) | 5226(13) | 2254(12) | 73(4) |
| C(52') | 4750(20) | 5998(16) | 1743(19) | 51(5) |
| C(53') | 6186(17) | 5491(10) | 2242(13) | 66(4) |
| C(54) | 5789(9) | 4739(5) | 1412(6) | 67(2) |

Tabelle 7.1-2. Bindungslängen [Å] und -winkel [°].

| | | | |
|------------------|------------|------------------|------------|
| Mo(1)-N(1) | 1.707(4) | Mo(1)-P(4) | 2.5271(11) |
| Mo(1)-O(3) | 2.278(3) | Mo(1)-P(1) | 2.5334(10) |
| Mo(1)-P(3) | 2.5157(10) | Mo(1)-P(2) | 2.5422(10) |
| N(1)-Mo(1)-O(3) | 176.03(16) | P(3)-Mo(1)-P(1) | 99.63(3) |
| N(1)-Mo(1)-P(3) | 95.51(13) | P(4)-Mo(1)-P(1) | 167.29(3) |
| O(3)-Mo(1)-P(3) | 83.46(8) | N(1)-Mo(1)-P(2) | 97.04(13) |
| N(1)-Mo(1)-P(4) | 94.35(13) | O(3)-Mo(1)-P(2) | 84.01(8) |
| O(3)-Mo(1)-P(4) | 81.70(8) | P(3)-Mo(1)-P(2) | 167.45(3) |
| P(3)-Mo(1)-P(4) | 79.55(3) | P(4)-Mo(1)-P(2) | 99.26(3) |
| N(1)-Mo(1)-P(1) | 98.35(13) | P(1)-Mo(1)-P(2) | 78.74(3) |
| O(3)-Mo(1)-P(1) | 85.60(8) | C(15)-P(3)-Mo(1) | 114.31(16) |
| C(3)-P(1)-Mo(1) | 123.76(17) | C(13)-P(3)-Mo(1) | 122.40(15) |
| C(5)-P(1)-Mo(1) | 113.72(16) | C(11)-P(3)-Mo(1) | 105.99(13) |
| C(1)-P(1)-Mo(1) | 107.35(16) | C(17)-P(4)-Mo(1) | 114.52(16) |
| C(9)-P(2)-Mo(1) | 118.56(16) | C(19)-P(4)-Mo(1) | 116.28(15) |
| C(7)-P(2)-Mo(1) | 118.46(17) | C(12)-P(4)-Mo(1) | 108.70(14) |
| C(2)-P(2)-Mo(1) | 109.77(16) | S(1)-O(3)-Mo(1) | 150.87(18) |
| C(21)-N(1)-Mo(1) | 174.9(4) | | |
| N(1)-C(21)-C(22) | 112.2(5) | | |
| | | | |
| N(1)-C(21) | 1.457(6) | C(21)-C(22) | 1.459(9) |
| P(1)-C(3) | 1.825(5) | P(3)-C(15) | 1.838(4) |
| P(1)-C(5) | 1.837(4) | P(3)-C(13) | 1.839(4) |
| P(1)-C(1) | 1.844(5) | P(3)-C(11) | 1.839(4) |
| P(2)-C(9) | 1.836(5) | P(4)-C(17) | 1.835(4) |
| P(2)-C(7) | 1.837(5) | P(4)-C(19) | 1.845(4) |
| P(2)-C(2) | 1.849(5) | P(4)-C(12) | 1.848(4) |
| C(1)-C(2) | 1.537(6) | C(11)-C(12) | 1.532(6) |
| C(3)-C(4) | 1.523(7) | C(13)-C(14) | 1.521(7) |
| C(5)-C(6) | 1.490(7) | C(15)-C(16) | 1.517(7) |
| C(7)-C(8) | 1.498(8) | C(17)-C(18) | 1.536(6) |
| C(9)-C(10) | 1.533(7) | C(19)-C(20) | 1.531(7) |
| C(3)-P(1)-C(5) | 103.7(2) | C(15)-P(3)-C(13) | 104.3(2) |
| C(3)-P(1)-C(1) | 103.2(2) | C(15)-P(3)-C(11) | 102.4(2) |
| C(5)-P(1)-C(1) | 102.8(3) | C(13)-P(3)-C(11) | 105.4(2) |
| C(9)-P(2)-C(7) | 104.1(3) | C(17)-P(4)-C(19) | 105.3(2) |
| C(9)-P(2)-C(2) | 102.8(3) | C(17)-P(4)-C(12) | 103.6(2) |
| C(7)-P(2)-C(2) | 100.7(3) | C(19)-P(4)-C(12) | 107.5(2) |
| C(2)-C(1)-P(1) | 110.0(4) | C(12)-C(11)-P(3) | 109.7(3) |
| C(1)-C(2)-P(2) | 112.3(4) | C(11)-C(12)-P(4) | 112.8(3) |
| C(4)-C(3)-P(1) | 116.7(4) | C(14)-C(13)-P(3) | 115.7(4) |
| C(6)-C(5)-P(1) | 114.9(4) | C(16)-C(15)-P(3) | 115.0(3) |
| C(8)-C(7)-P(2) | 116.1(4) | C(18)-C(17)-P(4) | 117.4(3) |
| C(10)-C(9)-P(2) | 115.8(4) | C(20)-C(19)-P(4) | 118.6(3) |
| | | | |
| S(1)-O(2) | 1.431(4) | S(4)-O(12) | 1.431(4) |
| S(1)-O(1) | 1.432(4) | S(4)-O(13) | 1.440(4) |
| S(1)-O(3) | 1.478(3) | S(4)-O(11) | 1.443(3) |
| S(1)-C(31) | 1.811(5) | S(4)-C(41) | 1.813(5) |
| C(31)-F(1) | 1.312(6) | C(41)-F(13) | 1.319(7) |
| C(31)-F(3) | 1.327(6) | C(41)-F(11) | 1.329(6) |
| C(31)-F(2) | 1.341(7) | C(41)-F(12) | 1.343(7) |
| O(2)-S(1)-O(1) | 116.6(3) | O(12)-S(4)-O(13) | 115.2(3) |
| O(2)-S(1)-O(3) | 113.3(2) | O(12)-S(4)-O(11) | 115.7(3) |
| O(1)-S(1)-O(3) | 114.1(2) | O(13)-S(4)-O(11) | 114.0(2) |
| O(2)-S(1)-C(31) | 104.5(3) | O(12)-S(4)-C(41) | 103.2(2) |
| O(1)-S(1)-C(31) | 103.2(2) | O(13)-S(4)-C(41) | 103.1(3) |
| O(3)-S(1)-C(31) | 102.8(2) | O(11)-S(4)-C(41) | 103.3(2) |

| | | | |
|--------------------|-----------|---------------------|-----------|
| F(1)-C(31)-F(3) | 108.7(4) | F(13)-C(41)-F(11) | 108.7(5) |
| F(1)-C(31)-F(2) | 106.5(5) | F(13)-C(41)-F(12) | 106.7(5) |
| F(3)-C(31)-F(2) | 107.2(4) | F(11)-C(41)-F(12) | 105.4(4) |
| F(1)-C(31)-S(1) | 113.1(4) | F(13)-C(41)-S(4) | 112.1(4) |
| F(3)-C(31)-S(1) | 110.4(3) | F(11)-C(41)-S(4) | 112.4(4) |
| F(2)-C(31)-S(1) | 110.7(4) | F(12)-C(41)-S(4) | 111.1(4) |
| O(21)-C(54) | 1.376(8) | C(52)-C(53) | 1.58(4) |
| O(21)-C(51) | 1.426(7) | C(53)-C(54) | 1.436(17) |
| C(51)-C(52) | 1.47(3) | C(52')-C(53') | 1.69(3) |
| C(51)-C(52') | 1.47(3) | C(53')-C(54) | 1.588(18) |
| C(54)-O(21)-C(51) | 108.9(5) | C(51)-C(52')-C(53') | 94.5(15) |
| O(21)-C(51)-C(52) | 108.9(13) | C(54)-C(53')-C(52') | 91.7(12) |
| O(21)-C(51)-C(52') | 106.9(11) | O(21)-C(54)-C(53) | 109.7(9) |
| C(52)-C(51)-C(52') | 24.7(11) | O(21)-C(54)-C(53') | 106.0(8) |
| C(51)-C(52)-C(53) | 100.7(18) | C(53)-C(54)-C(53') | 32.4(8) |
| C(54)-C(53)-C(52) | 102.6(15) | | |

Table 7.1-3. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der Exponent des Temperaturfaktors hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₂₃ | U ₁₃ | U ₁₂ |
|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Mo(1) | 14(1) | 11(1) | 16(1) | 0(1) | 2(1) | 1(1) |
| P(1) | 14(1) | 14(1) | 21(1) | 1(1) | 1(1) | 1(1) |
| P(2) | 18(1) | 14(1) | 23(1) | 2(1) | 2(1) | -3(1) |
| C(1) | 26(3) | 32(3) | 37(3) | 8(2) | 12(2) | 6(2) |
| C(2) | 16(3) | 28(3) | 55(3) | 9(2) | 9(2) | 4(2) |
| C(3) | 29(3) | 19(2) | 34(2) | -3(2) | 5(2) | 6(2) |
| C(4) | 42(3) | 27(3) | 84(4) | -9(3) | 25(3) | 10(2) |
| C(5) | 26(2) | 32(2) | 29(2) | -1(2) | 0(2) | 5(2) |
| C(6) | 56(4) | 54(4) | 30(3) | 2(2) | 0(2) | -4(3) |
| C(7) | 29(3) | 28(3) | 44(3) | -11(2) | 16(2) | -10(2) |
| C(8) | 51(4) | 25(3) | 114(6) | -27(3) | 29(4) | -6(2) |
| C(9) | 37(3) | 43(3) | 27(2) | 8(2) | 5(2) | -12(2) |
| C(10) | 49(3) | 47(3) | 39(3) | 11(2) | 13(2) | -15(3) |
| P(3) | 16(1) | 13(1) | 23(1) | 4(1) | 5(1) | 0(1) |
| P(4) | 16(1) | 13(1) | 24(1) | 4(1) | 5(1) | 2(1) |
| C(11) | 13(2) | 18(2) | 30(2) | 4(2) | 5(2) | 0(1) |
| C(12) | 20(2) | 20(2) | 30(2) | 12(2) | 6(1) | 2(2) |
| C(13) | 27(2) | 14(2) | 31(2) | 3(2) | 6(2) | -2(2) |
| C(14) | 39(4) | 20(2) | 123(6) | -4(3) | 14(4) | -7(2) |
| C(15) | 31(3) | 27(2) | 34(2) | 8(2) | 14(2) | 2(2) |
| C(16) | 48(3) | 43(3) | 32(2) | 6(2) | 14(2) | 17(2) |
| C(17) | 20(2) | 26(2) | 44(3) | -8(2) | 11(2) | 3(2) |
| C(18) | 32(3) | 23(2) | 60(3) | 2(2) | 12(2) | 11(2) |
| C(19) | 29(3) | 25(2) | 32(2) | 10(2) | 5(2) | 9(2) |
| C(20) | 30(3) | 51(3) | 36(3) | 19(2) | 2(2) | 9(2) |
| N(1) | 25(2) | 22(2) | 25(2) | -1(1) | 5(1) | 1(1) |
| C(21) | 60(4) | 45(3) | 31(3) | -11(2) | 13(2) | -7(3) |
| C(22) | 82(6) | 102(6) | 58(4) | -46(4) | 25(4) | -41(5) |
| S(1) | 29(1) | 21(1) | 17(1) | -1(1) | 4(1) | 4(1) |
| O(1) | 75(3) | 24(2) | 38(2) | -4(2) | 19(2) | -19(2) |
| O(2) | 42(2) | 90(3) | 37(2) | -16(2) | 4(2) | 33(2) |
| O(3) | 30(2) | 20(1) | 15(1) | -3(1) | 1(1) | 0(1) |
| C(31) | 52(3) | 27(2) | 23(2) | -1(2) | 0(2) | -3(2) |
| F(1) | 128(3) | 46(2) | 31(1) | 10(2) | 2(2) | -41(2) |
| F(2) | 58(2) | 69(2) | 49(2) | -7(2) | -22(2) | 25(2) |

| | | | | | | |
|--------|--------|--------|-------|--------|---------|--------|
| F(3) | 79(2) | 44(2) | 18(1) | -8(1) | 0(1) | -7(2) |
| S(4) | 28(1) | 21(1) | 21(1) | -3(1) | 2(1) | -2(1) |
| O(11) | 45(2) | 40(2) | 24(2) | -12(1) | 3(1) | 0(2) |
| O(12) | 69(3) | 45(2) | 36(2) | 3(2) | -4(2) | -33(2) |
| O(13) | 40(2) | 64(3) | 50(2) | -8(2) | 7(2) | 28(2) |
| C(41) | 51(3) | 29(3) | 28(2) | 2(2) | 4(2) | 5(2) |
| F(11) | 89(3) | 52(2) | 21(1) | -1(1) | 8(2) | 7(2) |
| F(12) | 63(3) | 94(4) | 52(2) | 7(2) | -9(2) | 42(2) |
| F(13) | 126(4) | 38(2) | 61(2) | 17(2) | 9(2) | -22(2) |
| O(21) | 85(3) | 36(2) | 47(2) | -6(2) | 20(2) | 6(2) |
| C(51) | 76(5) | 38(3) | 43(3) | -7(2) | 13(3) | 9(3) |
| C(52) | 68(16) | 70(15) | 46(9) | -18(9) | -22(12) | 21(12) |
| C(52') | 65(15) | 45(10) | 43(9) | 4(7) | 13(11) | 19(10) |
| C(54) | 93(6) | 55(4) | 57(4) | 10(3) | 23(4) | 16(4) |

Table 7.1-4. Wasserstoffkoordinaten ($\times 10$) and isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|-------|------|-------|-------|
| H(1A) | 5951 | 5785 | 8680 | 37 |
| H(1B) | 4665 | 5907 | 7734 | 37 |
| H(2A) | 4857 | 4548 | 7085 | 39 |
| H(2B) | 4993 | 4447 | 8336 | 39 |
| H(3A) | 7172 | 7316 | 8037 | 33 |
| H(3B) | 6959 | 7500 | 6797 | 33 |
| H(4A) | 5387 | 8227 | 7466 | 74 |
| H(4B) | 4878 | 7355 | 7854 | 74 |
| H(4C) | 4668 | 7544 | 6611 | 74 |
| H(5A) | 5450 | 5365 | 5525 | 36 |
| H(5B) | 4593 | 6146 | 5758 | 36 |
| H(6A) | 5274 | 6382 | 4209 | 73 |
| H(6B) | 6776 | 6294 | 4843 | 73 |
| H(6C) | 5918 | 7077 | 5077 | 73 |
| H(7A) | 5795 | 2933 | 7371 | 39 |
| H(7B) | 6215 | 3363 | 6388 | 39 |
| H(8A) | 7221 | 2055 | 6744 | 93 |
| H(8B) | 7882 | 2338 | 7938 | 93 |
| H(8C) | 8320 | 2779 | 6965 | 93 |
| H(9A) | 8287 | 3503 | 9465 | 43 |
| H(9B) | 7485 | 4278 | 9788 | 43 |
| H(10A) | 6722 | 2996 | 10344 | 67 |
| H(10B) | 6371 | 2651 | 9148 | 67 |
| H(10C) | 5566 | 3428 | 9471 | 67 |
| H(11A) | 12495 | 6403 | 8133 | 24 |
| H(11B) | 11629 | 6137 | 8946 | 24 |
| H(12A) | 12861 | 4949 | 8720 | 28 |
| H(12B) | 12426 | 5033 | 7454 | 28 |
| H(13A) | 9250 | 7620 | 6810 | 29 |
| H(13B) | 9669 | 7495 | 8068 | 29 |
| H(14A) | 10888 | 8596 | 7561 | 92 |
| H(14B) | 11441 | 7963 | 6806 | 92 |
| H(14C) | 11856 | 7842 | 8069 | 92 |
| H(15A) | 11677 | 6550 | 6096 | 35 |
| H(15B) | 10966 | 5656 | 5815 | 35 |
| H(16A) | 10264 | 6602 | 4400 | 60 |
| H(16B) | 9756 | 7249 | 5165 | 60 |
| H(16C) | 9046 | 6352 | 4882 | 60 |
| H(17A) | 10320 | 3081 | 7199 | 35 |

7 Anhang

| | | | | |
|--------|-------|------|-------|-----|
| H(17B) | 10960 | 3725 | 6521 | 35 |
| H(18A) | 12385 | 2579 | 7079 | 57 |
| H(18B) | 12426 | 2783 | 8297 | 57 |
| H(18C) | 13069 | 3430 | 7615 | 57 |
| H(19A) | 10444 | 4270 | 9820 | 35 |
| H(19B) | 10563 | 3349 | 9350 | 35 |
| H(20A) | 12317 | 3586 | 10813 | 60 |
| H(20B) | 12751 | 4405 | 10255 | 60 |
| H(20C) | 12877 | 3484 | 9774 | 60 |
| H(21A) | 9205 | 4224 | 5012 | 54 |
| H(21B) | 8277 | 5009 | 4548 | 54 |
| H(22A) | 7287 | 3750 | 3909 | 119 |
| H(22B) | 6452 | 4216 | 4625 | 119 |
| H(22C) | 7376 | 3432 | 5098 | 119 |
| H(51A) | 3904 | 6020 | 401 | 63 |
| H(51B) | 5271 | 6365 | 219 | 63 |
| H(51C) | 4021 | 6104 | 140 | 63 |
| H(51D) | 5540 | 6369 | 520 | 63 |
| H(52A) | 4647 | 6479 | 2033 | 81 |
| H(52B) | 6154 | 6464 | 1937 | 81 |
| H(53A) | 6195 | 5201 | 2907 | 88 |
| H(53B) | 4655 | 5025 | 2420 | 88 |
| H(52C) | 3982 | 5681 | 1857 | 61 |
| H(52D) | 4746 | 6585 | 2011 | 61 |
| H(53C) | 6962 | 5813 | 2155 | 80 |
| H(53D) | 6297 | 5309 | 2989 | 80 |
| H(54A) | 6753 | 4704 | 1516 | 81 |
| H(54B) | 5444 | 4156 | 1420 | 81 |
| H(54C) | 6572 | 4404 | 1369 | 81 |
| H(54D) | 5147 | 4359 | 1624 | 81 |

7.2.2 Kristallstruktur von $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$ ($\text{B}^{\text{Mo}}_{\text{dppe}}$)

Bemerkungen:

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in einer idealisierten Geometrie positioniert und mit dem Reitermodell verfeinert. Der Stickstoffligand ist auf einer C2-Drehachse positioniert und in zwei unterschiedlichen Konformationen fehlgeordnet.

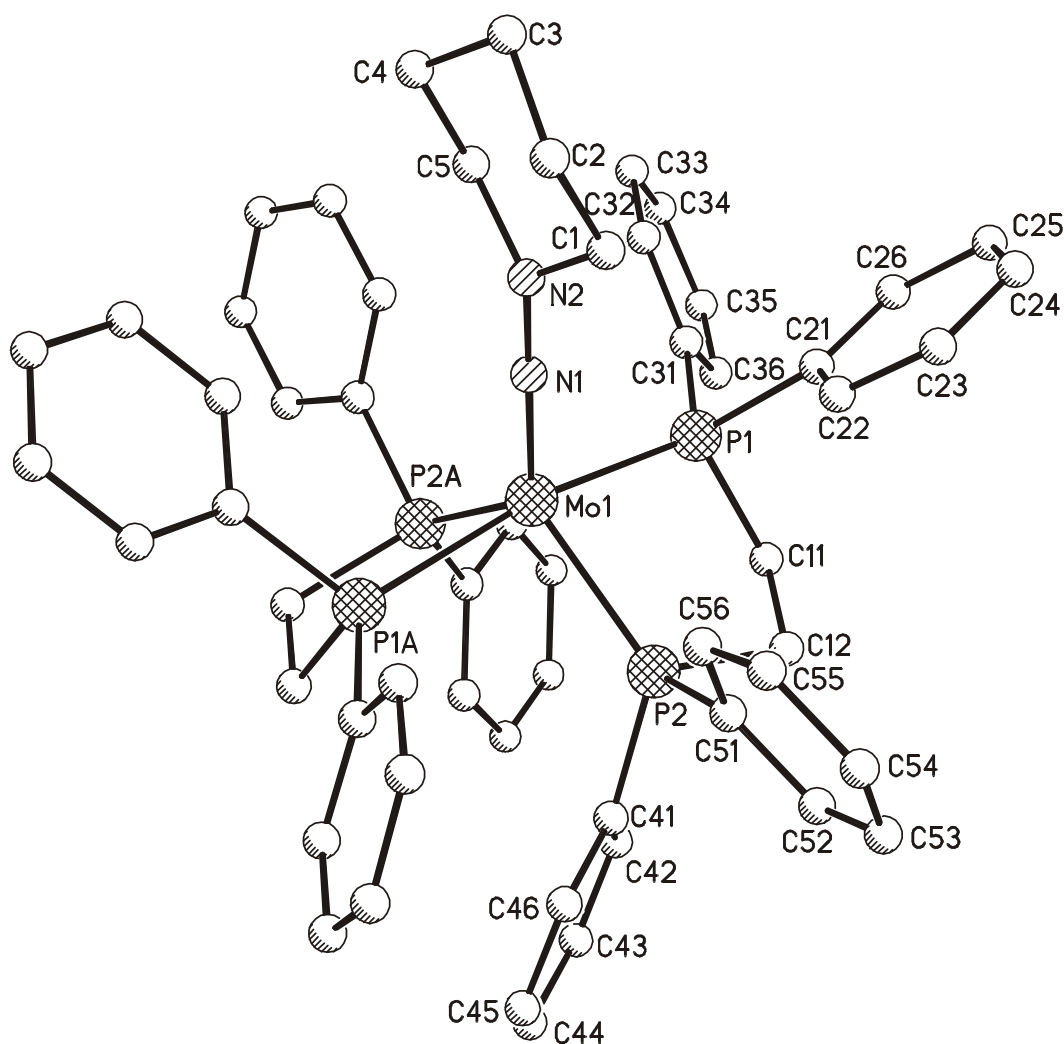


Tabelle A-II-1. Kristalldaten und Strukturverfeinerung

| | |
|--|--|
| Summenformel | $\text{C}_{57}\text{H}_{58}\text{MoN}_2\text{P}_4$ |
| Molekulargewicht | 990.87 g/mol |
| Messtemperatur | 220(2) K |
| Wellenlänge | 0.71073 Å |
| Kristallsystem | monoklin |
| Raumgruppe | C2/c |
| Gitterparameter | $a = 16.3478(13) \text{ Å}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 19.9745(16) \text{ Å}$ $\beta = 108.954(9)^\circ$. $c = 16.6728(13) \text{ Å}$ $\gamma = 90^\circ$. |
| Zellvolumen | $5149.1(7) \text{ Å}^3$ |
| Z | 4 |
| Berechnete Dichte | 1.278 Mg/m^3 |
| Absorptionskoeffizient | 0.417 mm^{-1} |
| F(000) | 2064 |
| Kristallgröße | $0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ |
| θ -Bereich der Datensammlung | $2.36 \text{ to } 26.88^\circ$. |
| Indexbereich | $-20 \leq h \leq 20, -25 \leq k \leq 25, -19 \leq l \leq 21$ |
| Beobachtete Reflexe | 21991 |
| Unabhängige Reflexe | 5504 [$R(\text{int}) = 0.0540$] |
| Completeness to $\theta = 26.88^\circ$ | 98.9 % |
| Strukturverfeinerungsmethode | Full-matrix least-squares gegen F^2 |
| Daten / restraints / Parameter | 5504 / 7 / 314 |
| Goodness of fit on F^2 | 1.023 |
| R [$I > 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0327, wR2 = 0.0836$ |
| R (alle Reflexe) | $R1 = 0.0395, wR2 = 0.0863$ |
| Extinktionskoeffizient | 0.0023(2) |
| δF | 0.350 and -0.698 e/Å^3 |

Tabelle A-II-2. Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). U(eq) ist definiert als Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

| | x | y | z | U(eq) |
|-------|---------|---------|---------|-------|
| Mo(1) | 5000 | 6763(1) | 7500 | 19(1) |
| N(1) | 5000 | 5858(1) | 7500 | 26(1) |
| N(2) | 5000 | 5195(1) | 7500 | 49(1) |
| C(1) | 4310(3) | 4792(2) | 7272(4) | 45(1) |
| C(2) | 4491(5) | 4107(3) | 7672(5) | 54(1) |
| C(3) | 5222(4) | 3770(3) | 7448(5) | 53(2) |
| C(4) | 6026(4) | 4205(2) | 7730(4) | 46(1) |
| C(5) | 5829(3) | 4900(2) | 7352(4) | 36(1) |
| P(1) | 4587(1) | 6901(1) | 5962(1) | 24(1) |
| C(11) | 3989(1) | 7698(1) | 5653(1) | 29(1) |
| C(12) | 3312(1) | 7737(1) | 6098(1) | 30(1) |
| P(2) | 3772(1) | 7494(1) | 7246(1) | 23(1) |
| C(21) | 3776(1) | 6289(1) | 5339(1) | 27(1) |
| C(22) | 3217(1) | 6003(1) | 5709(1) | 39(1) |
| C(23) | 2567(2) | 5569(1) | 5261(2) | 50(1) |
| C(24) | 2477(2) | 5407(1) | 4439(2) | 47(1) |
| C(25) | 3032(2) | 5678(1) | 4060(2) | 44(1) |
| C(26) | 3675(1) | 6120(1) | 4504(1) | 35(1) |
| C(31) | 5337(1) | 6905(1) | 5345(1) | 33(1) |
| C(32) | 5853(1) | 6345(1) | 5387(2) | 48(1) |
| C(33) | 6456(2) | 6332(2) | 4960(2) | 65(1) |
| C(34) | 6556(2) | 6879(2) | 4498(2) | 65(1) |
| C(35) | 6045(2) | 7427(2) | 4439(2) | 61(1) |
| C(36) | 5429(2) | 7442(1) | 4859(2) | 46(1) |
| C(41) | 3741(1) | 8305(1) | 7771(1) | 31(1) |
| C(42) | 4014(1) | 8887(1) | 7465(2) | 41(1) |
| C(43) | 4072(2) | 9487(1) | 7894(2) | 56(1) |
| C(44) | 3869(2) | 9525(1) | 8626(2) | 68(1) |
| C(45) | 3590(2) | 8956(2) | 8933(2) | 64(1) |
| C(46) | 3523(2) | 8352(1) | 8505(2) | 44(1) |
| C(51) | 2781(1) | 7114(1) | 7370(1) | 28(1) |
| C(52) | 1991(1) | 7455(1) | 7139(2) | 40(1) |
| C(53) | 1255(1) | 7139(1) | 7193(2) | 50(1) |
| C(54) | 1298(2) | 6492(1) | 7480(2) | 53(1) |
| C(55) | 2070(2) | 6150(1) | 7709(2) | 50(1) |
| C(56) | 2807(1) | 6465(1) | 7654(1) | 35(1) |

7 Anhang

Tabelle A-II-3. Die wichtigsten Bindungslängen [Å] und Winkel [°]. Äquivalente Atome wurden durch Symmetrietransformationen erzeugt: A : -x+1,y,-z+3/2

| | | | |
|-------------------|-------------|-------------------|------------|
| Mo(1)-N(1) | 1.806(2) | Mo(1)-P(1A) | 2.4462(5) |
| Mo(1)-P(2A) | 2.4057(5) | Mo(1)-P(1) | 2.4462(5) |
| Mo(1)-P(2) | 2.4056(5) | | |
| N(1)-Mo(1)-P(2A) | 127.384(12) | P(2)-Mo(1)-P(1A) | 92.668(18) |
| N(1)-Mo(1)-P(2) | 127.384(12) | N(1)-Mo(1)-P(1) | 96.470(12) |
| P(2A)-Mo(1)-P(2) | 105.23(2) | P(2A)-Mo(1)-P(1) | 92.668(18) |
| N(1)-Mo(1)-P(1A) | 96.470(12) | P(2)-Mo(1)-P(1) | 79.433(18) |
| P(2A)-Mo(1)-P(1A) | 79.433(18) | P(1A)-Mo(1)-P(1) | 167.06(2) |
| | | | |
| N(1)-N(2) | 1.324(3) | C(1)-C(2) | 1.508(7) |
| N(2)-C(1) | 1.336(5) | C(2)-C(3) | 1.520(7) |
| N(2)-C(1A) | 1.336(5) | C(3)-C(4) | 1.518(7) |
| N(2)-C(5) | 1.569(5) | C(4)-C(5) | 1.516(6) |
| N(2)-C(5A) | 1.569(5) | | |
| N(1)-N(2)-C(1) | 127.1(2) | C(1)-C(2)-C(3) | 110.5(5) |
| N(1)-N(2)-C(5) | 112.1(2) | C(4)-C(3)-C(2) | 110.0(5) |
| C(1)-N(2)-C(5) | 114.9(3) | C(5)-C(4)-C(3) | 110.5(5) |
| N(2)-C(1)-C(2) | 113.3(5) | C(4)-C(5)-N(2) | 110.9(4) |
| | | | |
| P(1)-C(31) | 1.838(2) | C(32)-C(33) | 1.393(3) |
| P(1)-C(11) | 1.8516(19) | C(33)-C(34) | 1.376(4) |
| P(1)-C(21) | 1.8528(19) | C(34)-C(35) | 1.362(4) |
| C(11)-C(12) | 1.522(3) | C(35)-C(36) | 1.400(3) |
| C(12)-P(2) | 1.879(2) | C(41)-C(46) | 1.383(3) |
| P(2)-C(41) | 1.8507(19) | C(41)-C(42) | 1.400(3) |
| P(2)-C(51) | 1.8613(19) | C(42)-C(43) | 1.382(3) |
| C(21)-C(22) | 1.382(3) | C(43)-C(44) | 1.368(5) |
| C(21)-C(26) | 1.389(3) | C(44)-C(45) | 1.383(4) |
| C(22)-C(23) | 1.386(3) | C(45)-C(46) | 1.388(3) |
| C(23)-C(24) | 1.369(4) | C(51)-C(56) | 1.377(3) |
| C(24)-C(25) | 1.373(3) | C(51)-C(52) | 1.398(3) |
| C(25)-C(26) | 1.389(3) | C(52)-C(53) | 1.387(3) |
| C(31)-C(36) | 1.383(3) | C(53)-C(54) | 1.372(4) |
| C(31)-C(32) | 1.389(3) | C(54)-C(55) | 1.377(4) |
| | | C(55)-C(56) | 1.388(3) |
| | | | |
| C(31)-P(1)-C(11) | 103.21(9) | C(36)-C(31)-P(1) | 123.44(17) |
| C(31)-P(1)-C(21) | 100.08(9) | C(32)-C(31)-P(1) | 118.22(17) |
| C(11)-P(1)-C(21) | 101.18(8) | C(31)-C(32)-C(33) | 120.6(3) |
| C(31)-P(1)-Mo(1) | 125.46(6) | C(34)-C(33)-C(32) | 120.2(3) |
| C(11)-P(1)-Mo(1) | 109.21(7) | C(35)-C(34)-C(33) | 119.8(3) |
| C(21)-P(1)-Mo(1) | 114.64(6) | C(34)-C(35)-C(36) | 120.3(3) |
| C(12)-C(11)-P(1) | 108.14(13) | C(31)-C(36)-C(35) | 120.6(3) |
| C(11)-C(12)-P(2) | 111.60(12) | C(46)-C(41)-C(42) | 118.0(2) |
| C(41)-P(2)-C(51) | 98.32(9) | C(46)-C(41)-P(2) | 122.18(16) |
| C(41)-P(2)-C(12) | 101.06(9) | C(42)-C(41)-P(2) | 119.57(17) |
| C(51)-P(2)-C(12) | 98.22(9) | C(43)-C(42)-C(41) | 120.5(2) |
| C(41)-P(2)-Mo(1) | 126.76(6) | C(44)-C(43)-C(42) | 120.9(3) |
| C(51)-P(2)-Mo(1) | 116.10(6) | C(43)-C(44)-C(45) | 119.3(2) |
| C(12)-P(2)-Mo(1) | 111.85(6) | C(44)-C(45)-C(46) | 120.3(3) |
| C(22)-C(21)-C(26) | 117.81(18) | C(41)-C(46)-C(45) | 120.9(2) |
| C(22)-C(21)-P(1) | 118.64(15) | C(56)-C(51)-C(52) | 118.40(18) |
| C(26)-C(21)-P(1) | 123.51(15) | C(56)-C(51)-P(2) | 119.43(14) |
| C(21)-C(22)-C(23) | 121.4(2) | C(52)-C(51)-P(2) | 122.07(15) |
| C(24)-C(23)-C(22) | 120.1(2) | C(53)-C(52)-C(51) | 120.2(2) |
| C(23)-C(24)-C(25) | 119.7(2) | C(54)-C(53)-C(52) | 120.3(2) |
| C(24)-C(25)-C(26) | 120.3(2) | C(53)-C(54)-C(55) | 120.1(2) |
| C(25)-C(26)-C(21) | 120.7(2) | C(54)-C(55)-C(56) | 119.6(2) |
| C(36)-C(31)-C(32) | 118.3(2) | C(51)-C(56)-C(55) | 121.31(19) |

Tabelle A-II-4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$). Der Temperaturfaktor-Exponent hat die Form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

| | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{23} | U_{13} | U_{12} |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mo(1) | 14(1) | 20(1) | 24(1) | 0 | 7(1) | 0 |
| N(1) | 28(1) | 23(1) | 29(1) | 0 | 11(1) | 0 |
| N(2) | 77(2) | 21(1) | 67(2) | 0 | 47(2) | 0 |
| C(1) | 46(3) | 31(2) | 68(4) | -8(2) | 33(3) | -3(2) |
| C(2) | 66(4) | 34(3) | 77(5) | 3(3) | 45(4) | -13(3) |
| C(3) | 78(6) | 28(2) | 64(4) | 5(3) | 38(4) | 4(2) |
| C(4) | 59(3) | 29(2) | 58(3) | 9(2) | 28(3) | 11(2) |
| C(5) | 42(3) | 22(2) | 52(3) | 6(2) | 26(2) | 10(2) |
| P(1) | 18(1) | 29(1) | 26(1) | 2(1) | 9(1) | 0(1) |
| C(11) | 24(1) | 31(1) | 32(1) | 5(1) | 8(1) | 0(1) |
| C(12) | 22(1) | 33(1) | 32(1) | 4(1) | 6(1) | 6(1) |
| P(2) | 16(1) | 24(1) | 30(1) | 1(1) | 8(1) | 2(1) |
| C(21) | 23(1) | 30(1) | 29(1) | 1(1) | 8(1) | 3(1) |
| C(22) | 41(1) | 46(1) | 33(1) | -6(1) | 15(1) | -14(1) |
| C(23) | 49(1) | 52(1) | 49(1) | -4(1) | 17(1) | -23(1) |
| C(24) | 45(1) | 38(1) | 48(1) | -9(1) | 4(1) | -9(1) |
| C(25) | 45(1) | 49(1) | 35(1) | -13(1) | 9(1) | 3(1) |
| C(26) | 31(1) | 44(1) | 33(1) | -2(1) | 13(1) | 4(1) |
| C(31) | 21(1) | 54(1) | 27(1) | 2(1) | 10(1) | -2(1) |
| C(32) | 35(1) | 71(2) | 41(1) | 10(1) | 18(1) | 16(1) |
| C(33) | 38(1) | 112(3) | 52(2) | 9(2) | 23(1) | 26(1) |
| C(34) | 34(1) | 120(3) | 50(2) | -1(2) | 25(1) | -3(1) |
| C(35) | 53(2) | 90(2) | 50(2) | 4(1) | 31(1) | -21(1) |
| C(36) | 41(1) | 60(2) | 45(1) | 6(1) | 24(1) | -7(1) |
| C(41) | 19(1) | 30(1) | 42(1) | -3(1) | 8(1) | 6(1) |
| C(42) | 33(1) | 31(1) | 57(1) | -2(1) | 14(1) | 0(1) |
| C(43) | 45(1) | 31(1) | 92(2) | -8(1) | 25(1) | 1(1) |
| C(44) | 56(2) | 44(1) | 110(3) | -33(2) | 37(2) | -2(1) |
| C(45) | 64(2) | 64(2) | 75(2) | -27(2) | 39(2) | 0(1) |
| C(46) | 41(1) | 42(1) | 53(1) | -9(1) | 23(1) | 4(1) |
| C(51) | 17(1) | 35(1) | 31(1) | -2(1) | 9(1) | 1(1) |
| C(52) | 23(1) | 43(1) | 54(1) | 6(1) | 15(1) | 7(1) |
| C(53) | 20(1) | 69(2) | 62(2) | 1(1) | 15(1) | 5(1) |
| C(54) | 27(1) | 69(2) | 66(2) | 1(1) | 21(1) | -12(1) |
| C(55) | 36(1) | 49(1) | 68(2) | 7(1) | 22(1) | -9(1) |
| C(56) | 21(1) | 39(1) | 45(1) | 5(1) | 11(1) | 0(1) |

Tabelle A-II-5. Wasserstoffkoordinaten ($\cdot 10^4$) and isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$).

| | x | y | z | U(eq) |
|--------|------|------|------|-------|
| H(1A) | 4092 | 4749 | 6653 | 54 |
| H(1B) | 3857 | 5003 | 7451 | 54 |
| H(2A) | 3968 | 3832 | 7466 | 64 |
| H(2B) | 4648 | 4142 | 8290 | 64 |
| H(3A) | 5048 | 3703 | 6833 | 64 |
| H(3B) | 5343 | 3330 | 7721 | 64 |
| H(4A) | 6482 | 3996 | 7552 | 56 |
| H(4B) | 6233 | 4235 | 8350 | 56 |
| H(5A) | 6320 | 5195 | 7624 | 44 |
| H(5B) | 5747 | 4884 | 6744 | 44 |
| H(11A) | 4389 | 8077 | 5822 | 35 |
| H(11B) | 3710 | 7713 | 5037 | 35 |
| H(12A) | 2829 | 7439 | 5813 | 35 |
| H(12B) | 3086 | 8195 | 6057 | 35 |
| H(22) | 3278 | 6105 | 6276 | 47 |
| H(23) | 2188 | 5386 | 5522 | 60 |
| H(24) | 2038 | 5112 | 4135 | 56 |
| H(25) | 2976 | 5564 | 3498 | 53 |
| H(26) | 4047 | 6307 | 4236 | 42 |
| H(32) | 5794 | 5971 | 5707 | 57 |
| H(33) | 6797 | 5948 | 4986 | 78 |
| H(34) | 6976 | 6874 | 4224 | 78 |
| H(35) | 6105 | 7798 | 4115 | 73 |
| H(36) | 5075 | 7821 | 4809 | 55 |
| H(42) | 4158 | 8870 | 6964 | 49 |
| H(43) | 4254 | 9874 | 7679 | 67 |
| H(44) | 3919 | 9933 | 8919 | 81 |
| H(45) | 3445 | 8978 | 9434 | 77 |
| H(46) | 3327 | 7970 | 8716 | 52 |
| H(52) | 1958 | 7899 | 6946 | 47 |
| H(53) | 725 | 7369 | 7033 | 60 |
| H(54) | 798 | 6281 | 7520 | 63 |
| H(55) | 2099 | 5705 | 7901 | 60 |
| H(56) | 3334 | 6230 | 7814 | 42 |

Danksagung

- Herrn Prof. Dr. Felix Tuczek für die Vergabe dieses interessanten Themas, welches eine Vielzahl an verschiedenen Untersuchungsmöglichkeiten und -methoden bot.
- Dr. Philipp Kurz für die Einführung in die Elektrochemie und Hilfe bei der Interpretation der Resultate, die ESR-Messungen, die zahlreichen Gespräche und Antworten auf meine Fragen und die vielen Strandbesuche mit der einen oder anderen Partie Kubk.
- Herrn PD Dr. Christian Näther für die Lösung der Kristallstruktur und der Begutachtung dieser wenig-typischen AC-Arbeit.
- Frau Pehlke und Frau Cornelissen für die Elementaranalytik und die Messungen der Raman-Spektren, sowie Gesprächen über Schliff fett und andere spektroskopische Probleme.
- Frau Karbstein für die Halogenanalysen
- Frau Ofterdinger für die gelegentliche Synthese des Bisdistickstoffkomplexes
- Herrn Dr. Peters für die Anfertigung der NMR-Spektren.
- Dr. Bipros Sarkar und Prof. Dr. Wolfgang Kaim für die ESR-Spektroelektrochemiemessungen
- Johannes Schnödt und David Schweinfurth bei der Orientierung in Stuttgart und der Hilfe bei der Probenvorbereitung
- Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Rudi van Eldik und Dr. Ivana Ivanovic-Burmazovic für die Ermöglichung der kinetischen Messungen sowie für ihren Anteil an der Interpretation der Ergebnisse.
- Weiterhin danke ich allen Arbeitskreismitgliedern, die irgendwann mal etwas für mich getan haben - das sind wahrscheinlich alle. Unter anderem Anne für ihre Arbeit an der Simulation meiner ESR-Spektren, Hansi für die Messung der ESR-Spektren, Friedi dafür, dass es im Labor nie langweilig wurde und allen die hier explizit erwähnt werden sollten, die ich aber im Eifer des Gefechts vergessen hab.
- Jan Boyke Schönborn, Wulf Thimm und Carsten Fehling für die Beantwortung meiner theoretischen Fragen
- meinen F-Praktikanten Ellen Mak, Ole Carstensen, Meike Becker und Sven Olaf Schmidt, die nicht in den Genuss kamen, den erfolgreichen Ereignissen bei zu wohnen.
- Außerdem danke ich meinen Eltern für das viele Geld und die Mühen, die sie in mich gesteckt haben und meinen Geschwistern.
- Vor allem danke ich Ron, der stets alle Etappen fast zeitgleich absolviert hat, nur meist mit besserer Laune als ich.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Ameli Dreher
zum Strand 3
24354 Weseby

Preußerst. 16
24105 Kiel
Tel.: 0431/5361924

Geboren am 27.06.1980 in Gießen
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

| | |
|---------------|---|
| 1986 bis 1990 | Besuch der Grund- und Hauptschule in Fleckeby |
| 1990 bis 1999 | Besuch der Jungmannschule in Eckernförde |
| | Schulabschluss: Allgemeine Hochschulreife |

Berufsausbildung

| | |
|------------------|---|
| 10/1999 – 9/2001 | Besuch der Berufsfachschule für landwirtschaftlich-technische Assistenten des Landes Schleswig-Holstein in Kiel |
| | Abschluss zur staatlich geprüften Landwirtschaftlich-Technischen Assistentin der Fachrichtung Milchwirtschaft |

Hochschulausbildung

| | |
|------------------|--|
| 10/2001 | Beginn des Chemiestudiums an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel |
| 10/2003 | Diplomchemiker-Vorprüfung |
| 3/2006 | Diplomchemiker-Hauptprüfung |
| 4/2003 – 10/2006 | Diplomarbeit bei Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel Thema: „Synthese und mechanistische Untersuchung zur Kinetik der N-N-Spaltung in Mo/W-N ₂ -Komplexen |
| seit 10/2006: | Promotion bei Prof. Dr. F. Tucek am Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel |

Publikationen

• A. Dreher, K. Mersmann, C. Näther, I. Ivanovic-Burmazovic, R. van Eldik, F. Tucek, „Structural, Spectroscopic, and Kinetic Investigation of the Molybdenum Dialkylhydrazido Complexes $[\text{MoBr}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]\text{Br}$ and $[\text{Mo}(\text{NNC}_5\text{H}_{10})(\text{dppe})_2]$: Activation Parameters and Revised Mechanism for N-N Cleavage“, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2078-2093.

• Dreher, A.; Stephan, G.; Tucek, F., „New Developments in Synthetic Nitrogen Fixation with Molybdenum and Tungsten Phosphine Complexes“, *Advances in Inorganic Chemistry: Metal Ion Controlled Reactivity* **2009**, *61*, 367-405.

• A. Dreher, C. Näther, B. Sarkar, W. Kaim, P. Kurz and F. Tucek, „One- and Two-Electron Reduction of Mo(IV) Imido Complexes in the Chatt-Cycle: Spectroscopic and Theoretical Characterization of a Low-Spin Mo(III) Bent Alkylimido Intermediate“, manuscript in preparation.

Konferenzbeiträge

• Deutsches Koordinationschemiker Treffen.

Vortrag: „Synthetische und mechanistische Untersuchungen zur Kinetik der N-N-Spaltung in Mo/W-N₂-Komplexen“, Berlin, 2007.

• GdCh-Wissenschaftsforum Chemie.

Poster: „Synthese, Spektroskopische Eigenschaften und Reaktivität von Molybdän-Alkylimido-Komplexen mit Diphosphin-Coliganden“
Frankfurt, 2009.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die Dissertation mit dem Titel „Stickstofffixierung nach dem Chatt-Zyklus: Der Mechanismus der NN-Bindungsspaltung und die Reduktion von Mo(IV)-Alkylimidokomplexen“ selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Ich habe bis zum heutigen Tag weder an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel noch an einer anderen Hochschule ein Promotionsverfahren endgültig nicht bestanden und befinde oder befand mich auch in keinem entsprechenden Verfahren.

Kiel, den

Ameli Dreher